UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1948-1949 — N° 344

ÉTUDE ANALYTIQUE DES CHROMATE ET DICHROMATE DE BARYUM

Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
(Professeur R. CASTAGNOU)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Mercredi 29 Juin 1949

PAR

Jean-Emile BUJARD

PHARMACIEN
DIPLÔMÉ DE SÉROLOGIE

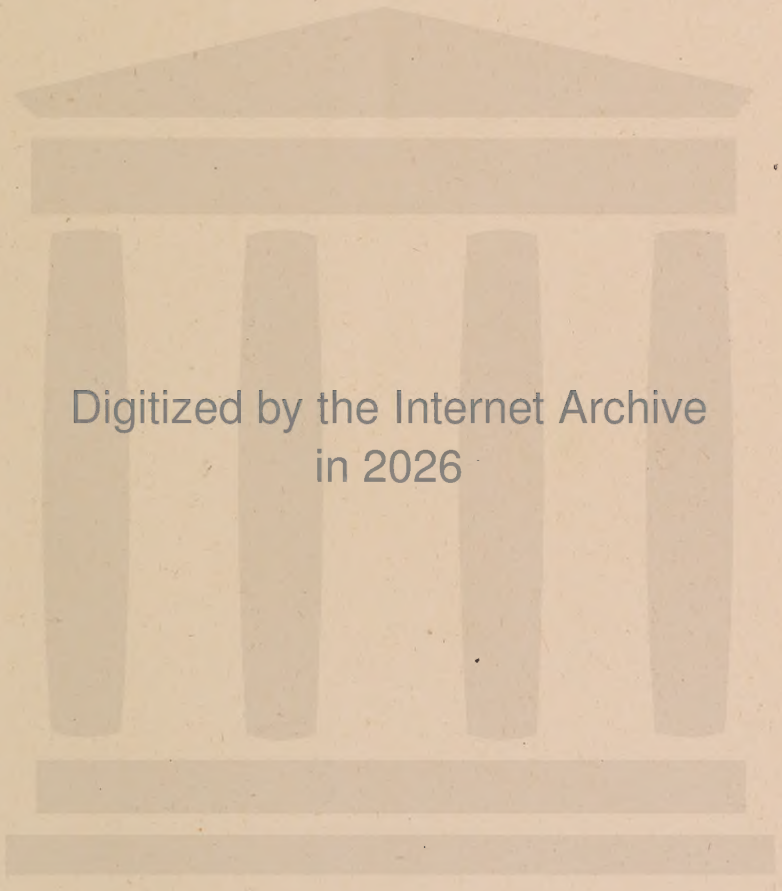
Né à Royan (Charente-Maritime), le 19 Juillet 1921

Examinateurs de la Thèse :

MM. CASTAGNOU, professeur..... *Président*
CHELLE, professeur.....
GOLSE, professeur..... *Juges*
MESNARD, professeur.....

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1949


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536518_0097

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1948-1949 — N° 344

ÉTUDE ANALYTIQUE DES CHROMATE ET DICHROMATE DE BARYUM

Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
(Professeur R. CASTAGNOU)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Mercredi 29 Juin 1949

PAR

Jean-Emile BUJARD

PHARMACIEN
DIPLÔMÉ DE SÉROLOGIE

Né à Royan (Charente-Maritime), le 19 Juillet 1921

Examinateurs de la Thèse :

MM. CASTAGNOU, professeur..... *Président*
CHELLE, professeur.....
GOLSE, professeur..... *Juges*
MESNARD, professeur.....

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1949

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYEN : M. PORTMANN — ASSESSEUR : M. CHELLE

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. DENIGÈS, A. MANDOUL, PETGES, GUYOT, ANDÉRODIAS, ROCHER, LANDE, DUVERGEY, CARLES, LEURET, PÉRY, LABAT, CHARRIER.

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique médicale	DUPÉRIÉ CREYX
Clinique chirurgicale et gynécologique	MASSÉ
Clinique chirurgicale	PAPIN
Clinique d'accouchements	RIVIÈRE
Anatomie pathologique et microscopie clinique	DE GRAILLY
Anatomie	VILLEMIN
Clinique d'anatomie générale et histologie	G. DUBREUIL
Hygiène et tuberculose	PIÉCHAUD
Médecine légale et médecine du travail	DERVILLÉE
Electroradiologie et clinique d'électricité médicale	REBOUL
Chimie	CHELLE
Botanique et matière médicale	GOLSE
Pharmacie	VITTE
Physiologie	FABRE
Clinique médicale des maladies des enfants	FONTAN

	MM.
Zoologie et parasitologie	SIGALAS
Médecine expérimentale	AUBERTIN
Clinique ophtalmologique	BEAUVIEUX
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	LOUBAT
Clinique des maladies infectieuses	DAMADE
Chimie biologique et médicale	MACHEBŒUF
Physique médicale et pharmaceutique	PIFFAULT
Médecine coloniale et Clinique des maladies exotiques	BONNIN
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JOULIA
Clinique des maladies des voies urinaires	DARGET
Clinique des maladies nerveuses et mentales	DELMAS-MARSALET
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN
Toxicologie et hygiène appliquée	CASTAGNOU
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ
Botanique et cryptogamie	GIRARD

PROFESSEURS SANS CHAIRE : MM. PERRENS (Maladies mentales), DUFOUR (Anatomie), MESNARD (Pharmacie)

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Physiologie	N...
Médecine générale	BROUSTET SARIC DUBARRY J. TRAISSAC BERGOUIGNAN
Chirurgie générale	N... MAGENDIE POUYANNE LAUMONIER CHAVANNAZ

	MM
Obstétrique	MAHON
Ophtalmologie	BESSIÈRE
Oto-rhino-laryngologie	DESPONS
Dermatologie et syphiligraphie	LE COULANT
Chimie médicale	TAYEAU
Chimie générale pharmaceut. et toxicologie	N...
Histoire naturelle médicale et parasitologie	N...
Histologie	MAYER
Pédiatrie et puériculture	VERGER
Médecine légale et médecine du travail	L'ÉPÉE
Electro-radiologie	LACHAPÈLE
Odonto-stomatologie	MARONNEAUD

MAITRE DE CONFÉRENCES :

Physique pharmaceutique ..... M. BLANQUET.

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	MAGENDIE
Accouchements	N...
Puériculture	PÉRY
Zoologie et parasitologie	N...
Urologie	N ..
Législation pharmaceutique	POPLAWSKI
Ophtalmologie	N...
Anatomie	RIGAUD

	MM.
Chimie minérale	N...
Pharmacie galénique	MESNARD
Bactériologie	MOUREAU
Physiologie	Mlle ROUGIER
Chimie biologique	NEUZIL
Parasitologie et biologie appliquées	PAUTRIZEL
Pathologie chirurgicale	LAUMONIER

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Qui fut mon premier maître et restera mon exemple et mon soutien.

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MA FAMILLE

A MES AMIS

AUX MEMBRES DE NOTRE JURY DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR MESNARD

OFFICIER D'ACADÉMIE

Hommage respectueux.

MONSIEUR LE PROFESSEUR GOLSE

PROFESSEUR DE BOTANIQUE ET DE MATIÈRE MÉDICALE
DOCTEUR ÈS SCIENCES
PHARMACIEN DES HÔPITAUX
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Qui a bien voulu reporter sur le fils
l'amitié qu'il avait pour le père.

MONSIEUR LE PROFESSEUR CHELLE

PROFESSEUR DE CHIMIE
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE
CHEVALIER DE L'ORDRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE

Qui nous apporta sans relâche le
secours de sa science et le réconfort de sa paternelle bonté.
Avec l'expression de notre immense
gratitude et de notre affectueux
respect.

A NOTRE PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CASTAGNOU

PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE APPLIQUÉE

PHARMACIEN DES HOPITAUX PSYCHIATRIQUES

Qui ne nous compta ni son temps, ni sa peine, et nous prodigua son aide inestimable et ses précieux conseils avec tant de bonté et de bienveillance.

En gage de notre profonde reconnaissance et de notre respectueuse amitié.

ÉTUDE ANALYTIQUE DES CHROMATE ET DICHROMATE DE BARYUM

INTRODUCTION

L'idée directrice primitive du travail que nous allons exposer était de faire une revue comparative des différentes techniques de dosages de l'ion SO_4 dans l'urine.

Les dosages des différents éléments soufrés de l'urine sont, en effet, de plus en plus à l'ordre du jour, pour le dépistage du benzolisme, mais il n'est qu'à avoir pratiqué ces déterminations pour en connaître la lenteur, les difficultés et aussi l'imprécision.

Il nous est apparu qu'en se basant uniquement sur les techniques de dosages utilisant comme agent de précipitation l'ion baryum en excès, on pourrait peut-être employer avec avantage, comme agents de précipitation secondaires de cet excès, des ions très exactement dosables par volumétrie. La méthode volumétrique indubitablement la plus sensible étant l'iodométrie, deux anions peu étudiés s'offraient à nous : l'ion iodate et les ions chromiques.

Tel était le but de notre travail. Malheureusement, des circonstances indépendantes de notre volonté n'ont pas permis de mener cette tâche aussi loin que nous l'aurions désiré.

Nous pensons, toutefois, qu'il est intéressant de signaler les résultats, même partiels, obtenus dans cette étude.

Nous les exposerons dans les chapitres suivants :

Dans le chapitre premier, nous rappellerons très succinc-

tement les différentes techniques proposées de dosages des sulfates.

Le chapitre II sera consacré à la détermination des conditions de précipitation quantitatives de l'iodate de baryum.

Dans le chapitre III, nous étudierons les conditions de précipitation quantitatives des dichromate et chromate de baryum.

Le chapitre IV sera l'exposé des résultats obtenus dans les essais d'application de l'insolubilité du chromate de baryum au dosage de l'ion sulfurique.

Enfin, nous décrirons dans le cinquième chapitre une méthode colorimétrique simple et rapide de dosage de petites quantités d'ion chromique, basée sur la stabilisation de l'anhydride perchromique.

Cette dernière partie est évidemment en dehors du sujet, mais nous avons tenu cependant à la signaler en raison de son intérêt pratique.

CHAPITRE PREMIER

REVUE DES MÉTHODES DE DOSAGES DE L'ION SO_4

En dehors de la méthode réductimétrique de SIMONELLI, tous les procédés de dosage de l'ion SO_4 utilisent la précipitation d'un sulfate insoluble.

Nous allons donc envisager successivement, outre les méthodes de réduction, les méthodes par précipitation que nous classerons d'après la nature du cathion insolubilisant.

Il suffit de rappeler que SIMONELLI [1] a décrit une méthode basée sur l'action de l'hydrogène naissant sur les composés du soufre. L'hydrogène sulfuré obtenu est ensuite dosé.

Cette méthode, qui a permis à son auteur de doser le soufre urinaire, est actuellement abandonnée.

MÉTHODES PAR PRÉCIPITATION DE L'ION SO_4

I. — MÉTHODE UTILISANT LA PRÉCIPITATION DU SULFATE DE PLOMB

Cette méthode, mise au point par MINDALEW [2], utilise une solution titrée de nitrate de plomb.

Le dosage se fait volumétriquement, en versant la solution plombique dans la solution sulfatée, l'indicateur de fin de réaction étant l'iodure de potassium.

Le titre de la solution plombique de référence est déter-

miné, par la même méthode, au moyen d'une solution de sulfate de potassium N/10 additionnée d'alcool et de quelques gouttes de solution d'iodure de potassium saturée à froid.

Il est recommandé d'opérer à la lumière du jour.

II. — Méthode utilisant la précipitation de sulfates de bases organiques

Il convient d'abord de mentionner, pour mémoire, deux méthodes abandonnées : celle de Gauvin et Skarzynski [3] qui utilise la précipitation du sulfate basique de paraphénilènediamine, et celle de Biehringer et W. Barsum [4] qui emploie la précipitation du sulfate d'orthotoluidine.

Dosage à la benzidine

Cette méthode, préconisée par Raschig [5], a pour but la précipitation entière et sélective de l'ion sulfurique à l'état de sulfate de benzidine.

En effet, la solubilité de cette combinaison est très faible : 1 partie pour 3.030 parties d'eau, d'après Wurst [6], Wolf Muller [7]; 1 partie pour 12.650 parties d'eau, d'après Monikowski [8]. Ce dernier a étudié cette solubilité dans différents milieux et a montré que la présence de chlorures et d'acide chlorhydrique l'augmenterait sensiblement.

a) *Méthode de Testoni*

Parmi les très nombreuses méthodes utilisant la benzidine, celle de Testoni [9] est, à notre avis, la seule véritablement directe. Elle consiste, en effet, à verser la benzidine titrée dans la solution de sulfate à doser. Le sulfate de benzidine précipite et le terme de la réaction est donné par la coloration bleue produite par un oxydant tel que le bioxyde de plomb ou le persulfate de potassium.

Les solutions à doser doivent être acidifiées par l'acide acétique, car les acides minéraux perturbent la netteté du virage. Le virage est mis en évidence, soit par le procédé à la touche, soit au moyen d'une suspension de bioxyde de

plomb dans l'eau, soit encore par l'emploi de bandes de papier filtre plongées dans la suspension, puis séchées.

On reproche à cette méthode, si attrayante par sa simplicité, d'être sujette à des erreurs dans le dosage de faibles quantités de sulfates.

b) *Autres méthodes titrimétriques*

Les autres méthodes titrimétriques à la benzidine se rangent en deux grands groupes : 1° dosages directs; 2° dosages indirects.

1° *Dosages directs.*

Toutes ces métodes consistent à :

α. Précipiter les sulfates à l'état de sulfate de benzidine;

β. Séparer le précipité obtenu;

γ. Laver ce précipité;

δ. Doser, par acidimétrie, l'acide sulfurique libéré par hydrolyse.

Partant de ce principe, de très nombreux auteurs ont publié des méthodes qui ne diffèrent que par de simples détails portant sur l'un ou l'autre des quatre points que nous venons d'énoncer et que nous passerons rapidement en revue.

Précipitation du sulfate de benzidine. — Nous avons indiqué plus haut que, d'après Monikowski, la précipitation n'est pas totale dans un milieu riche en acide chlorhydrique et en chlorures. Par suite, cet auteur détermine approximativement dans un essai préliminaire la quantité de dichlorhydrate de benzidine nécessaire pour précipiter à froid tout l'ion sulfate. Il calcule ensuite, d'après cet essai, la quantité de dichlorhydrate à utiliser dans le dosage proprement dit, pour obtenir un milieu riche en chlorure de benzidine et très pauvre en acide chlorhydrique et chlorures qui se forment dans la réaction.

R. S. Hubbard [10] effectue la précipitation à l'aide d'une solution de benzidine base dans l'acétone pure. Il n'a ainsi

aucune surcharge à craindre. Mais il faut éviter la précipitation de la base benzidine qui aurait lieu si la teneur finale en acétone était trop faible ou si, la précipitation étant faite en milieu d'acidité insuffisante, la solution devenait finalement alcaline, grâce aux bases libérées par la réaction.

Boivin [11] réalise la précipitation dans un milieu préalablement saturé de sulfate de benzidine, afin de ne pas avoir à tenir compte de la solubilité de ce sel.

Plusieurs auteurs ont recommandé l'adjonction de différents produits pour renforcer l'insolubilité. C'est ainsi que Fiske [12], Lesure et Dunez [13] ajoutent de l'acétone; Kahn et Leiboff [14] de l'alcool à 95°. Lesure et A. Thomas [15] utilisent une liqueur acétono-alcoolique.

En outre, Vlastimil et Matula [16] ont montré que la concentration en benzidine n'avait aucune influence sur le résultat.

Quant au temps de repos, il semble que, pour tous les auteurs, la précipitation soit complète après dix minutes. Une attente d'une heure ne modifie pas le résultat, d'après Rosenheim et Drummond [17].

Influence de la présence de différents sels sur la précipitation. — D'après Vlastimil et Matula, en présence de nitrates, le précipité est volumineux, jaunâtre et en flocons plus gros. Les résultats trouvés sont plus élevés; bien qu'il reste quelques sulfates en solution, la quantité de chlorure adsorbé est très importante. En opérant la précipitation des sulfates par un grand excès de benzidine assez diluée, le minimum de dichlorhydrate est adsorbé. (Le lavage à l'alcool dilué enlève la plus grande partie de ce dichlorhydrate.) Les erreurs ne dépassent pas un dixième en moyenne. Dans le précipité, on ne trouve que des traces de nitrates décelables à la brucine.

L. W. Hasse a montré que le fer trivalent doit être réduit lorsque sa teneur est supérieure à un milligramme par litre, et que le fer bivalent ne gêne pas.

Les sels de manganèse sont sans influence, ainsi que le

chlorure de calcium en petite quantité. Par contre, le sulfate de magnésie solubilise nettement le sulfate de benzidine.

Séparation du précipité. — Cette opération peut se faire, soit par filtration sur filtre, sans cendre, soit suivant la technique de Mme Pohorecka Leslez [18] ou de Yamazaki [19], sur un filtre en verre poreux d'Iena, soit enfin par centrifugation, comme le fait Fabre.

Lavage du précipité. — Fiske et Monikowski rejettent tous les deux l'emploi de l'eau pour le lavage du précipité. Rosenheim et Drummond avaient préconisé l'usage d'eau saturée de sulfate de benzidine. Mais Fiske déconseille ce mode de lavage qui, dit-il, donne un précipité en plaquette, très difficile à hydrolyser.

C'est pourquoi ce dernier auteur propose le lavage au moyen d'acétone à 95 p. 100 en volume.

MM. Lesure et Dunez, après avoir lavé à l'acétone, terminent cette opération avec 1 à 2 ml. d'eau distillée : l'acétone, ayant une réaction légèrement acide, peut devenir une cause d'erreur dans le dosage alcalimétrique.

Titrage de l'acide sulfurique libéré. — Le précipité est hydrolysé par ébullition dans l'eau distillée, préalablement neutralisée par la soude étendue, jusqu'à virage au rose de la phtaléine. L'acide sulfurique libéré est titré par la soude N/20. L'indicateur employé est la phtaléine; Fiske lui préfère une solution aqueuse à 5 p. 100 de sel monosodique de rouge de phénol qu'il trouve plus sensible.

Les principes que nous venons d'étudier ont été appliqués par Chatron [20] qui décrit une technique où il utilise la solution benzidinique de Fiske. Pour les détails, nous renvoyons à son travail original.

Méthode de A. Boivin. — Parmi le groupe des méthodes de dosage direct, il faut faire une place spéciale à la méthode de A. Boivin [11] qui, après la précipitation et le lavage, sèche le filtre à l'étuve à 40° puis procède au dosage du carbone du sulfate de benzidine par la méthode de Nicloux-Boivin.

De la combinaison d'une molécule d'acide sulfurique à douze atomes de carbone dans le sulfate de benzidine résulte une très grande sensibilité de cette méthode.

2° *Dosages indirects.*

Principe. — Après avoir strictement neutralisé la solution de sulfate à doser, on l'additionne d'une solution chlorhydrique de chlorhydrate de benzidine de titre connu en acide.

On filtre. Les liquides de lavage sont réunis au filtrat. On dose alors l'acidité du mélange.

La différence entre l'acidité de la liqueur benzidinique et celle du mélange correspond à l'acidité exprimée en acide chlorhydrique du chlorhydrate de benzidine qui a précipité l'ion sulfurique.

Cette méthode, préconisée par Wolf Muller [7], a été reprise par Zymmerlund et Svandberg [21], M. Talenti [22], W. C. Stadie et C. Ross [23] qui l'ont appliquée au dosage des bases du sérum.

3° *Méthodes colorimétriques de dosage de la benzidine.*

Plusieurs auteurs ont mis au point des méthodes colorimétriques de dosage à la benzidine qui est susceptible de donner des colorations variées, soit par oxydation, soit par diazotation et copulation.

Parmi ces colorations, certaines sont proportionnelles à la quantité de benzidine mise en œuvre et permettent de doser soit la benzidine du sulfate précipité, soit la benzidine en excès.

R. S. Kahn et S. L. Lieboff [14] diazotent, par le nitrite de sodium, la benzidine dissoute dans l'acide chlorhydrique. Ils copulent ensuite avec du phénate de soude en milieu alcalin et obtiennent une coloration jaune quantitative.

R. S. Hubbard [10] oxyde la benzidine par l'eau oxygénée et le perchlorure de fer. Il obtient une coloration jaune. Le réactif précipitant est une solution acétonique de la base benzidine. Le précipité est lavé par l'acétone pure, puis redissous dans HCl dilué.

E. G. Wakefiels [24] a modifié cette méthode de façon à obtenir la même acidité chlorhydrique dans la solution à titrer et dans la solution étalon.

T. V. Letonoff et J. G. Reinhold [25], après avoir précipité les sulfates sous forme de sulfate de benzidine et éliminé l'excès de benzidine par l'acétone, titrent avec le naphtoquinone sulfonate de sodium en milieu légèrement alcalinisé par de l'hydroxyde et du borate de sodium. Il se produit une coloration rouge brun qui vire au rouge par l'acétone. Cette coloration est stable et proportionnelle au taux de benzidine.

III. — Méthodes utilisant la précipitation du sulfate de baryum

Ces techniques reposent sur l'insolubilité totale du sulfate de baryum. Les premières méthodes de dosage des sulfates utilisent cette propriété.

Nous avons classé ces techniques en plusieurs groupes d'après le mode de dosage employé :

1° Gravimétrique;
2° Par approximations successives;
3° Volumétrique direct;
4° Néphélométrique;
5° Colorimétrique;
6° Gazométrique;
7° Titrimétrique.

Les quatre premiers groupes comprennent les méthodes de dosage direct du précipité de sulfate de baryum; les autres méthodes dosent indirectement le baryum utilisé dans la réaction de précipitation.

1° *Dosage gravimétrique.* — Cette technique est la plus ancienne; elle est classique et passe, à juste titre, pour la plus sûre.

Tous les auteurs l'ont prise comme méthode de référence; Chatron considère « cette méthode classique comme

méthode étalon »; W. Denis et M^lle Reed l'emploient pour contrôler leur méthode néphélométrique. Cependant, ils effectuent la précipitation à froid, ce qui, d'après J. Koltkoff et Van Cittert [26], donne des résultats toujours trop élevés.

Cette méthode fut étudiée et mise au point par de nombreux auteurs dont Van Kruys [27], F. L. Kahn [28], H. R. Jensen [29].

Ce dernier, en particulier, l'emploie pour le dosage des sulfates sanguins.

G. Denigès, L. Chelle et A. Labat [30], dans leur Précis de chimie analytique, ont décrit une méthode gravimétrique que nous avons choisie pour contrôler nos résultats. Nous renvoyons à cet ouvrage si connu pour tous les détails techniques.

2° *Méthode de Marty par approximations successives.* — Marty précipite l'ion SO_4 à l'état de sulfate de baryum en ajoutant à la prise d'essai une quantité déterminée de liqueur de Marty (solution chlorhydrique de chlorure de baryum). Il filtre. Le filtrat est séparé en deux parties :

Dans l'une, il ajoute quelques gouttes de solution de sulfate (dont la précipitation dénote un excès de chlorure de baryum) ;

Dans l'autre, il ajoute quelques gouttes de solution de chlorure de baryum (dont la précipitation dénote un excès de sulfate).

Selon le résultat de ces essais, il diminue ou il augmente la dose de liqueur de Marty à ajouter dans une seconde expérience.

Il arrive ainsi à déterminer approximativement la dose de Cl_2Ba nécessaire pour précipiter l'ion SO_4 de la prise d'essais.

3° *Méthodes volumétriques directes.* — Ces méthodes mesurent le volume du précipité de sulfate de baryum.

Robert-F. Leguyon [31], dans son procédé centrifugo-

volumétrique, ajoute à la solution à doser de petites quantités de solution de chlorure de baryum; entre chaque adjonction, il centrifuge et arrête ses adjonctions lorsqu'une nouvelle goutte de Cl_2Ba ne précipite plus le liquide surnageant.

Hamburger [32] utilise des tubes capillaires gradués et calibrés spécialement. Il précipite la solution de sulfate acidifiée par l'acide chlorhydrique par une solution de chlorure de baryum acétonique.

S. de Boer [33] a appliqué cette méthode au dosage du soufre sanguin, mais sa technique est abandonnée.

4° *Méthodes néphélométriques.* — Ces méthodes comparent l'intensité du trouble due à la précipitation du sulfate de baryum dans la solution à doser à celle d'une solution étalon de sulfate dont le titre est aussi voisin que possible de celui de la solution à doser.

De la comparaison, on déduit la teneur en sulfate de cette dernière.

Il est évident que ces méthodes ne peuvent s'appliquer que pour des solutions très étendues de sulfate.

La vitesse de sédimentation du précipité a, ici, une très grosse importance, et nous ne citerons que pour mémoire la méthode de W. Collins et M. Foster [34] qui dose les sulfates dans les eaux par comparaison avec deux solutions étalons.

Le rapide dépôt du précipité ne permet qu'une appréciation rapide et approximative du trouble à l'œil nu. Aussi, divers auteurs ont-ils cherché à obtenir des suspensions colloïdales de sulfate de baryum dont les grains soient toujours identiques, de façon à pouvoir effectuer des mesures optiques précises par électro-photométrie.

Il leur est indispensable, comme l'a exposé Vernes [35], « de fixer rigoureusement toutes les conditions de l'expérience susceptibles d'avoir une influence sur la dimension des particules du précipité ou, ce qui est mieux, trouver des conditions de milieu telles qu'aucune condition physique

(mode d'introduction des réactifs, agitation, changement de température) n'intervienne pour modifier la texture du précipité ».

Dans sa première méthode, Denis [36] obtenait un précipité de sulfate de baryum en additionnant la solution de chlorure de sodium et de nitrate d'ammonium.

Maxwelle, Bischoff et Batherwick [37], estimant que le chlorure de sodium employé par Denis risque de faire cristalliser le sulfate de baryum, utilisent une solution de nitrate d'ammonium qu'ils mélangent au réactif précipitant du chlorure de baryum.

La modification Parr, mise au point par ces mêmes auteurs, consiste à ajouter à la solution de sulfate un mélange très bien pulvérisé de chlorure de baryum et d'oxalate de potassium à parties égales.

Chatron [20] a modifié ce procédé en remplaçant le mélange pulvérulent par deux solutions : l'une d'oxalate, l'autre de chlorure. Il recommande de régler avec soin le *p*H, car « le *p*H final de la solution précipitée doit être inférieur à *p*H 3. A un tel *p*H, seul le sulfate de baryte est précipité, comme nous le montrons plus loin, et alors il ne reste plus de l'oxalate de potasse dans la solution, mais du chlorure de potassium et de l'oxalate acide de potassium, qui aurait la propriété de rendre plus stable le précipité colloïdal ».

Denis et M^lle^ Reed [38] ont réalisé un très grand progrès en utilisant, comme stabilisant, la gélatine et le chlorure de sodium. Ils recommandent d'opérer à un *p*H de 3 à 3,8 pour lequel la précipitation du sulfate de baryum est optima. La formation possible de phosphate de baryum est nulle dans ces conditions.

A. Boutaric et G. Perreau, étudiant l'influence exercée par l'addition de colloïdes stables sur les suspensions de divers précipités, dont le sulfate de baryum, recommandent l'emploi de dextrine ou de gomme arabique et déconseillent l'amidon et la gélatine. Ils montrent que le précipité

est stabilisé, au bout de quinze minutes, en présence de gomme arabique.

Chatron [20], reprenant les travaux de Denis et Mlle Reed, montre qu'il en est sensiblement de même avec la gélatine. Il modifie légèrement la technique et utilise le photomètre de Vernes, Bricq et Yvon.

E. Obermer et R. Milton [39] étudient avec le même photomètre les conditions qui influencent la précipitation du sulfate de baryum dans les solutions de gélatine type Denis et Reed. Ils concluent que les sels de potassium et les phosphates ont une influence dépressive qui peut être supprimée par augmentation du taux d'acide chlorhydrique dans la solution pour les phosphates.

D'autre part, ils ont découvert que les protéides, ajoutés à la solution de sulfate de sodium, augmentent sensiblement la densité optique.

Ces mêmes auteurs, recherchant les effets des colloïdes protecteurs, ont trouvé que la gomme Ghatti, préparée par le procédé de Folin [40], est utile pour maintenir la stabilité de la suspension.

Ils mirent alors au point un réactif précipitant obtenu par addition d'une solution peptonée à une solution de gomme Ghatti et de chlorure de baryum dans l'eau distillée après ébullition et ajustée à un *p*H 6 avec de l'acide chlorhydrique et de la soude.

5° *Méthodes colorimétriques.* — Konrad Lang [41] a donné une méthode colorimétrique dont le principe est le suivant : les sulfates sont précipités par une solution de chromate de baryum en milieu acide minéral.

L'excès de chromate de baryum est dosé par précipitation par addition d'acide oxalique. L'ion CrO_4, resté en solution, est dosé colorimétriquement par le diphényl-carbazide qui donne de la diphényl-carbazone colorée en rose.

6° *Méthode gazométrique.* — La méthode préconisée par D. D. Van Slyke, A. Hiller et K. C. Berthelsen [42] est

basée sur le fait suivant : lorsqu'on broie de l'iodate de baryum avec un sulfate, il y a double décomposition et précipitation de sulfate de baryum avec formation d'une certaine proportion d'iodates solubles.

Le filtrat contenant ces iodates solubles est introduit dans l'appareil de Van Slyke et traité par l'hydrazine.

On mesure le volume d'azote dégagé qui est proportionnel à la quantité d'iodate solubilisé dans la première réaction.

Malheureusement, l'iodate n'est pas suffisamment soluble pour que la première réaction soit complète.

Les auteurs ont dû appliquer un coefficient de correction.

Ils ont employé cette méthode pour le dosage des bases totales du sérum sanguin, après minéralisation sous forme de sulfates.

7° *Méthodes titrimétriques.* — Dans la méthode de Klinke [43], l'ion SO_4 est précipité par du chromate de baryum en milieu acide minéral. Après neutralisation et séparation du précipité, l'ion CrO_4 solubilisé est dosé dans le filtrat par la méthode iodométrique, au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium centinormale.

L'auteur a utilisé cette méthode pour le dosage de solutions très faiblement concentrées en ion SO_4. La solution de chromate de baryum doit être préparée au moment de l'emploi.

Tous les autres auteurs ont précipité l'ion SO_4 par un excès de solution barytique, puis ont cherché à doser cet excès de baryum.

C'est ainsi que H. Jellinek et H. Ems [44] utilisent comme réactif précipitant une solution de nitrate de baryum dont l'excès est précipité par un excès de chromate de potassium; ce dernier est directement titré par addition de nitrate de baryum, le terme de la réaction étant indiqué par la disparition de la coloration jaune du chromate de potassium.

R. Strebinger et L. Von Zornberg [45] précipitent les sulfates par une quantité connue de solution de chlorure

de baryum dont l'excès est titré directement par de l'acide sulfurique en présence de rhodizanate de sodium.

Mais, de l'aveu même des auteurs, ce dosage ne peut convenir à une faible concentration de sulfate.

Koszegi [46], comme tous les auteurs que nous allons citer, emploie aussi le chlorure de baryum comme réactif précipitant.

Après avoir séparé le sulfate de baryum précipité, il ajoute au filtrat une solution titrée de dichromate de potassium en excès en présence d'acétates alcalins. Il dose alors le dichromate par iodométrie.

La méthode de Roth [47] diffère de celle de Koszegi en ce qu'elle titre directement l'excès de chlorure de baryum par le dichromate de potassium en milieu ammoniacal; le terme de la réaction est fourni par le virage au bleu du paradiaminodiphénylamine dissous dans un mélange d'acide tartrique et d'acide salicylique.

L'auteur recommande d'effectuer le dosage en milieu exempt de carbonate.

Les méthodes de Cordier [48] et de L. Bauzil [49] précipitent le chlorure de baryum en excès par du carbonate de sodium et dosent par alcalimétrie le carbonate de baryum formé.

Van Steenbergh et L. Bauzil [50] en ont énoncé le principe et les détails techniques. Ils ont appliqué cette méthode au dosage du soufre dans les urines, le sérum et le sang complet.

H. Jellineck et J. Czervinski [51], ayant étudié la réaction $Cl_2Ba + CrO_4K_2 = CrO_4Ba + 2\,ClK$, constatèrent que le chlorure de baryum et le chlorure de potassium sont des sels de bases fortes et d'acide fort; de ce fait, ils ne sont pas hydrolysés et leur réaction est neutre; par contre, le dichromate de potassium, sel de base forte et d'acide faible, est hydrolysé et a une réaction alcaline.

Ils en ont déduit la méthode suivante :

Après avoir neutralisé la solution de sulfate jusqu'à teinte

rose du rouge de méthyle employé comme indicateur, ils ajoutent un volume connu et en excès de solution titrée de chlorure de baryum à froid. Ils titrent l'excès de chlorure de baryum par le chromate de potassium à froid, dans une capsule de porcelaine. Lorsque tout le chlorure de baryum est entré en combinaison, un excès de chromate rend le milieu basique et, par suite, la teinte rose du rouge de méthyle vire au jaune.

Cette méthode a été appliquée par H. F. Wandembulcke [52] pour le dosage des sulfates dans les eaux, après élimination du dicarbonate de calcium dissous qui gêne la réaction.

Hamus [53] a modifié la technique de l'auteur précédent, en titrant au préalable la dureté temporaire de l'eau à l'aide de l'acide chlorhydrique en présence de méthyle orange.

D'autre part, A. A. Briwul [54] constate que la méthode de Jellineck et Czervinski nécessite toujours un léger excès de chromate de potassium. Il attribue ce fait à la présence de la petite quantité d'acide chlorhydrique utilisée pour acidifier légèrement la solution. Pour éviter cet inconvénient, il règle le degré d'acidité de la solution en ajoutant, après l'addition de chlorure de baryum, une quantité de soude telle qu'une seule goutte de chromate de potassium fasse virer l'indicateur au jaune pendant quelques secondes. Il introduit, d'autre part, une correction qu'il détermine au moyen d'une solution de comparaison.

Mais toutes ces techniques nécessitent l'emploi de solutions titrées des réactifs chromatés ou barytés; au contraire, la technique de Golse et Moreau [58] « est réglée de telle sorte que le calcul de la quantité d'acide sulfurique en expérience soit indépendant de celles de chlorure de baryum et de chromate de potassium utilisés; il suffit que le baryum soit bien en excès par rapport à l'acide sulfurique, et l'acide chromique par rapport au baryum non précipité. Cette seule condition remplie, les deux réactifs

peuvent donc être employés en quantité arbitraire, et leurs solutions ne pas être astreintes à un titre déterminé. Une telle méthode n'est possible que si elle comporte, parallèlement à la détermination de l'excès de chromate de potassium dans la solution à analyser, une détermination semblable faite sur un essai témoin dans lequel interviennent, en l'absence de l'acide sulfurique, les mêmes quantités de réactifs. La différence entre les deux dosages correspond à une quantité de chromate de potassium proportionnelle à celle de l'acide sulfurique ».

L'excès du chromate est dosé par iodométrie.

Il n'existe qu'une seule solution précipitante qui est un mélange de chlorure de baryum, de dichromate de potassium, d'acide chlorhydrique et d'eau.

La précipitation de l'ion SO_3 s'effectue donc en milieu chlorhydrique en présence d'un excès de baryum, excès qui est ultérieurement éliminé par alcalinisation. La quantité de chromate restant représente donc, d'une part, l'excès normal déterminé dans l'essai à blanc et, d'autre part, la quantité correspondant à l'ion SO_3.

Cette méthode est donc excessivement simple et nous paraît la meilleure de celles utilisant l'ion dichromate.

Différents auteurs ont essayé de remplacer le chromate de potassium par d'autres sels, tout en conservant le principe de la méthode de Jellineck et Czervinski.

C'est ainsi que H. Atkinson [55] emploie le stéarate de potassium en présence d'indicateur universel B. D. H. (Bleu de Bromothymol, Pourpre de Bromocrésol, Rouge de Méthyle, Bleu de Bromophénol) : le terme de la réaction est indiqué par le virage du bleu au vert.

A. Barhdt [56] utilise le palmitate de potassium en présence de phtaléine.

E. P. Schoch [57] préfère le carbonate de soude à 90 p. 100 en présence de thymolphtaléine.

CHAPITRE II

VALEUR D'UNE TECHNIQUE BASÉE SUR LA PRÉCIPITATION DU BARYUM A L'ÉTAT D'IODATE. SOLUBILITÉ DE L'IODATE DE BARYUM

DENIGÈS, dans son étude sur la microcristallisation des iodates alcalinoterreux, montre en particulier l'insolubilité de l'iodate de baryum qu'il applique à la caractérisation microcristalline des composés solubles et insolubles de ce métal.

Ce fait nous a conduit à examiner si, en complément des travaux de DEVASLES, on ne pourrait pas utiliser l'insolubilité de l'iodate de baryum pour un dosage iodométrique de cet ion métallique.

La technique serait, en effet, à la fois précise et sensible : à un équivalent de Ba correspond un ion iodique qui, lui-même, par sa réaction sur l'iodure de potassium en milieu acide, libère six atomes d'iode titrables par $S_2O_3Na_2$. Donc, un ion baryum correspond à douze équivalents d'iode.

Deux techniques sont possibles pour un tel dosage :

1° Insolubilisation du baryum par un excès d'iodate alcalin et titrage du IO_3 de la combinaison barytique précipitée;

2° Précipitation du baryum par un excès connu d'iodate alcalin et, après élimination de l'iodate de baryum insolu-

bilisé, dosage, dans le filtrat, de l'excès d'iodate alcalin.

De ces deux techniques, la seconde est évidemment la plus rapide et la plus pratique, mais pour que ce dosage soit possible, il faut que *tout* l'iodate de baryum soit précipité et éliminé par filtration, sinon la fraction d'iodate de baryum soluble, restée dans le filtrat, donnerait, comme l'iodate de potassium en excès, de l'acide iodique qui viendrait fausser les résultats.

Il faut donc s'assurer avant toute chose du taux d'insolubilité de l'iodate de baryum.

SOLUBILITÉ DE L'IODATE DE BARYUM

Les seuls chiffres que nous ayons relevés, au cours de notre bibliographie, sont ceux consignés :

1° Dans le traité de chimie minérale de MOISSAN :

1 g. d'$(IO_3)_2Ba$ est soluble à 10° dans 3.333 g. d'eau, soit 0,03000 p. 1.000;

1 g. d'$(IO_3)_2Ba$ est soluble à 15° dans 1.746 g. d'eau, soit 0,05727 p. 1.000;

1 g. d'$(IO_3)_2Ba$ est soluble à 100° dans 625 g. d'eau, soit 0,1600 p. 1.000.

2° Ceux donnés par PASCAL :

1 g. d'$(IO_3)_2Ba$ est soluble à 20° dans 4.545 g. d'eau.

Le simple examen de ces chiffres montre que la solubilité de l'iodate de baryum, quoique faible, est encore beaucoup trop considérable pour permettre, avec quelques chances de succès, un dosage volumétrique de l'ion baryum.

En effet, pour un volume total réactionnel de 20, 50, 100 ml., à la température de 15°, le calcul montre que le nombre de centimètres cubes de thiosulfate N/10 nécessaire dans le dosage iodométrique pour saturer l'iode libéré par l'iodate de baryum à saturation est :

Pour	20 ml.	de mélange, de	2,02	$S_2O_3Na_2$	N/10
—	50 ml.	—	7,05	—	—
—	100 ml.	—	14,10	—	—

Les valeurs 2,02 - 7,05 - 14,10 représenteraient donc les corrections de base à effectuer pour une température précise de 15°.

En résumé, toute technique volumétrique de dosage de l'ion baryum basée sur un tel principe est, du fait de ces corrections, vouée à un échec.

Il était toutefois intéressant de vérifier si le taux d'insolubilité sus-indiqué pouvait être retrouvé au moyen d'une méthode calquée sur celle utilisée par DEVASLES pour la détermination de la solubilité des iodates d'argent, de plomb et de mercure I et II, et qui avait donné d'excellents résultats; c'est ce que nous avons fait.

Nous résumons ci-dessous le principe de la technique en renvoyant à la thèse de DEVASLES et aux publications correspondantes pour tous détails techniques.

PROTOCOLE DE L'EXPÉRIENCE

A. — PRINCIPE

On précipite un excès de solution titrée de chlorure de baryum par une solution d'iodate de potassium de titre correspondant, dans des conditions telles que celle-ci soit moléculairement en défaut.

Si l'iodate était totalement insoluble, tous les ions IO_3 devraient être précipités sous forme d'iodate de baryum.

S'il reste une fraction d'iodate en solution, ce ne pourra être que la fraction d'iodate de baryum soluble.

B. — TECHNIQUE

a) *Solution de baryum.* — C'est une solution décinormale de chlorure de baryum (N/10) dont le titre fut vérifié pondéralement sous forme de sulfate de baryum.

b) *Solution d'iodate.* — C'est une solution décimoléculaire (M/10) à 21,613 g. p. 1.000.

Cette solution doit théoriquement précipiter son volume de solution N/10 de chlorure de baryum et, dans le dosage

iodatométrique indiqué, libérer six fois son volume d'iode N/10.

c) *Mise en expérience.* — Dans un ballon jaugé de 200 ml. on ajoute, dans l'ordre :

25 ml. de la solution N/10 de Cl_2Ba;

150 ml. d'eau. On mélange.

20 ml. de la solution de IO_3K M/10.

On complète à 200 ml. exactement avec de l'eau. On agite et on filtre.

Nota. — En opérant ainsi, c'est-à-dire en ajoutant la solution d'iodate de potassium dans la solution de chlorure de baryum diluée au maximum compatible avec le volume total expérimental, on obtient une solubilisation maxima de l'iodate de baryum. On n'a donc pas à compter sur une redissolution ultérieure d'un précipité antérieurement formé.

Après un repos minimum de vingt minutes pour laisser la cristallisation s'effectuer totalement, on filtre sans difficulté, et on effectue le dosage iodatométrique sur 100 ml. du filtrat en milieu sulfurique, après addition d'un excès d'iodure de potassium.

On titre avec la solution N/10 de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

Résultats

A la température de 12°, où a été effectuée la précipitation, nous avons trouvé un volume de 5,60 ml. de la solution de thiosulfate, soit 0,0227 g. d'iodate de baryum pour 100 millilitres.

Etant donné ce résultat, nous avons essayé de déterminer cette solubilité pour différentes températures.

La technique utilisée fut celle déjà décrite, mais le mélange des réactifs précipitants fut effectué à une température précise maintenue rigoureusement constante pendant toute la durée de l'opération, en partant de réactifs amenés eux-mêmes précédemment à cette même température.

a) *Précipitation à 0°.* — Le volume de thiosulfate de sodium trouvé est de 4,30 ml., ce qui correspond à 0,0174 g. d'iodate de baryum p. 100;

b) *Précipitation à 53°.* — Le volume de thiosulfate de sodium trouvé est de 17,50 ml., ce qui correspond à 0,0710 g. d'iodate de baryum p. 100;

c) *Précipitation à 100°.* — Nous trouvons 26,10 ml. de solution de thiosulfate de sodium, soit 0,1059 g. d'iodate p. 100.

Nota. — Avant chaque opération, les volumes des prises d'essai étaient mesurés à la température de 15°, afin d'éviter toute erreur due à la variation de volume sous l'influence des changements de température.

Ces résultats sont résumés dans le tableau et la courbe suivants :

TABLEAU I

		Résultats personnels	Moissan	Pascal
Solubilité p. 1.000 à	0°	0,0174	»	»
— —	10°	»	0,0300	»
— —	12°	0,0227	»	»
— —	15°	»	0,0572	»
— —	20°	»	»	0,022
— —	53°	0,0710	»	»
— —	100°	0,1059	0,1600	»

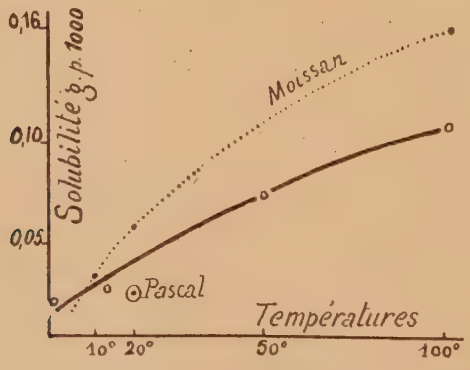


Fig. 1.

Observations

Ce tableau montre que les solubilités mesurées par notre technique très simple sont nettement inférieures aux chiffres signalés par Moissan, et cela dans une proportion constante et moyenne d'environ 30 p. 100. En effet, pour 10°, notre courbe nous donne, par extrapolation, la valeur moyenne de 0,022 contre 0,0300; à 15°, contre 0,0572, nous trouvons de même 0,028, soit, dans ce cas, à peine la moitié.

Par contre, à 20°, la valeur que nous avons trouvée, déduite également de notre courbe, n'est que de 15 p. 100 inférieure à celle mentionnée par Pascal.

En résumé, il est manifeste, du point de vue pratique, qu'on ne peut pas utiliser l'insolubilité de l'iodate de baryum pour doser volumétriquement cet ion métallique (et, de ce fait, par voie indirecte, l'ion sulfate). La solubilité de l'iodate de baryum, dans les conditions pratiques où cette technique pourrait être employée, est manifestement trop élevée et entraîne, de ce fait, un manque de sensibilité beaucoup trop important.

Cette étude montre également pour quelles raisons la méthode gazométrique de D. D. Van Slyke, A. Hiller et K. C. Berthelsen, dont nous avons antérieurement indiqué le principe, ne peut donner que des résultats peu satisfaisants.

Nous avons, par suite, abandonné cette étude, mais nous avons toutefois cru intéressant de signaler les résultats obtenus dans la détermination de la solubilité de l'iodate de baryum à différentes températures.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA RÉACTION ION DICHROMATE - ION BARYUM

Nous avons vu, dans l'exposé des différentes méthodes de dosage de l'ion SO_4, employant indirectement le chromate ou le dichromate de potassium (méthodes de KLINKE, de JELLINEK et EMS, de STREBINGER et VON ZORNBERG, de KOSZEGI, de ROTH), que les résultats obtenus par ces différents auteurs sont, de leur aveu même, loin d'être excellents.

Aussi, avant d'entreprendre une revue d'ensemble comparative de ces différentes techniques, nous a-t-il paru opportun d'étudier le comportement des sels de baryum solubles en présence d'ion dichromique, autrement dit d'étudier, dans différentes conditions de concentration et d'acidité, le degré d'insolubilité de la combinaison dichromate-baryum.

I. — ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DU DICHROMATE DE BARYUM EN MILIEU AQUEUX NEUTRE

PROTOCOLE DE L'EXPÉRIENCE

On traite des solutions de chlorure de baryum de taux progressivement croissants par une quantité toujours constante de solution de dichromate de potassium.

Le dichromate de baryum insolubilisé est éliminé par

filtration et, sur une partie aliquote du filtrat, on dose, par iodométrie, l'ion dichromique non précipité.

Nous rappelons qu'une molécule de dichromate de postassium correspond à six équivalents d'iode.

Dans son action précipitante, le dichromate doit théoriquement se combiner, molécule à molécule, avec le sel de baryum. L'équivalent analytique du dichromate de potassium est donc la demi-molécule, ce qui conduit à une libération iodométrique de trois équivalents d'iode.

Par suite, comme pour la méthode iodatométrique indiquée au chapitre précédent, la technique est sensible. Le coefficient de multiplication n'est, par contre, ici, que de trois.

Solutions étalons

a) Solution étalon de chlorure de baryum (se référer au chapitre précédent) ;

b) Solution demi-décimoléculaire de dichromate de potassium au vingtième de molécule de $Cr_2O_7K_2$ par litre, soit M/20.

Technique

Dans un ballon de 50 - 55, on introduit, dans l'ordre :

10 ml. de la solution M/20 de dichromate de potassium;

10 ml. d'une solution de chlorure de baryum à un taux égal ou inférieur à N/10. (En réalité, on ajoute un nombre entier de millilitres de cette dernière solution, inférieur à 10 millilitres.)

Eau distillée : q. s. p. 55 ml.

On constate l'apparition d'un précipité jaune, lent à se décanter. On attend demi-heure pour que la précipitation soit aussi complète que possible.

On filtre sur double filtre et on recueille exactement 50 ml. de ce filtrat.

L'expérience montre que la filtration se fait mal : il est nécessaire de repasser plusieurs fois le filtrat sur le même filtre. Parfois même, il faut centrifuger longuement.

Le filtrat est *toujours* fortement coloré en jaune orange, ce qui montre, organoleptiquement, que même dans le dernier cas (volumes égaux de solutions équivalentes), la précipitation du dichromate n'est pas intégrale.

On effectue alors le dosage iodométrique en ajoutant 2 ml. de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 et 7 ml. d'acide sulfurique au demi.

On dose l'iode libérée par la solution de thiosulfate en présence d'empois d'amidon. Le terme de la réaction est indiqué par le passage de la teinte bleu foncé d'empois d'amidon, au vert clair du sulfate de chrome.

Le virage est très sensible.

Le tableau II donne les résultats obtenus dans cette expérience.

TABLEAU II

	Témoin	I	II	III	IV	V
Nombre de ml. de Cl_2Ba N/10.	0	2	4	6	8	10
$Cr_2O_7K_2$ M/20	10	10	10	10	10	10
N^{bre} de ml. de $Cr_2O_7K_2$ M/20 retrouvé dans le filtrat ramené à 55 ml.	10	8,9	8,0	7,5	6,9	6,3
Nombre de ml. de Cl_2Ba N/10 théoriquement précipité...	0	1,1	2,0	2,5	3,1	3,7
Taux de Cl_2Ba N/10 théoriquement précipité (p. 100).	»	55	50	41,6	38,7	37

Les différents résultats de ce tableau sont mentionnés dans la figure 2.

Observations

Le tableau II et la figure 2 montrent que la quantité d'ion baryum est loin d'être retrouvée intégralement après précipitation dichromique en milieu neutre. En effet, dans le cas où les deux solutions réagissent équimoléculairement (10 ml. et 10 ml.), on ne trouve comme fraction précipitée de l'ion dichromatique qu'une proportion de 37 p. 100.

En outre, la fraction du dichromate précipitée est fonc-

tion de la concentration initiale en ion baryum. En effet, dans l'ordre croissant des additions du sel de baryum, on ne retrouve successivement que 55 p. 100, 50 p. 100, 41,6 p. 100, 38,7 p. 100 et 37 p. 100 du sel de baryum mis en réaction. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, l'augmentation de la concentration en ion baryum, pour une même quantité d'ion dichromique, empêche la précipitation.

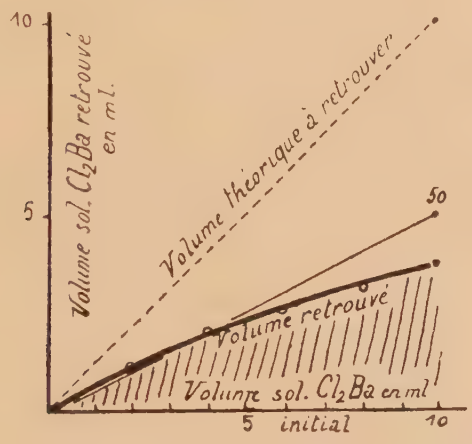


Fig. 2.

Une autre observation s'impose. Si on trace sur la figure précédente la ligne 0 - 50 qui représente théoriquement une demi-précipitation du dichromate de baryum de formule Cr_2O_7Ba, on constate que la ligne représentant le volume de solution de chlorure de baryum retrouvé est assymptotique au zéro. Nous reviendrons ultérieurement sur ce fait.

Constitution chimique du précipité formé

Nous avons voulu approfondir la question et étudier la constitution chimique du précipité formé. Malheureusement, l'étude directe de ce précipité est impossible, tout lavage étant interdit, du fait des phénomènes hydrolytiques possibles.

Elle fut entreprise par voie indirecte, en dosant les ions

essentiels dichromate et baryum dans le filtrat, sur une fraction aliquote.

Nous avons opéré selon le protocole précédemment indiqué, mais en partant cette fois d'une solution de dichromate de potassium, iodométriquement N/10, dont 10 ml. correspondent exactement à 10 ml. de solution de thiosulfate de sodium. Ceci a l'avantage d'élargir le champ de l'expérience : on opère ainsi en présence de fortes concentrations en ion baryum, sans entraîner une libération d'iode trop considérable.

Dans un matras de 55 ml., on mélange :

5 ml. de solution N/10 de Cl_2Ba;

10 ml. de solution N/10 (c'est-à-dire M/60) de $Cr_2O_7K_2$;

Eau q. s. p. 55 ml.

Attendre trente minutes, filtrer, recueillir exactement 50 millilitres.

On titre sur ce volume, en présence d'acide sulfurique, l'ion dichromique par iodométrie.

Après virage, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique et on dose pondéralement le sulfate de baryum formé.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

	Témoin	I	II	III	IV	V
	—	—	—	—	—	—
Cl_2Ba N/10 en ml.	0	2	4	6	8	10
$Cr_2O_7K_2$ N/10 en ml.	10	10	10	10	10	10
$S_2O_3Na_2$ N/20 trouvé ramené à 55 ml.	20,00	13,00	9,60	7,80	6,00	4,60
Poids de SO_4Ba, en mg...	0	5,6	11,6	28,8	44,9	63,5

Ce tableau donne les résultats bruts obtenus au cours des expériences. Pour en tirer des conclusions, il est nécessaire de raisonner moléculairement. Il convient donc de transformer toutes ces valeurs en molécules et équivalents analytiques.

Calculs :

a) Solution N/10 de chlorure de baryum contient $\frac{Cl_2Ba}{20}$ par litre, d'où :

2 ml.	de cette solution	contiennent	0,000 1	molécule.
4 ml.	—	—	0,000 2	molécules.
6 ml.	—	—	0,000 3	—
8 ml.	—	—	0,000 4	—
10 ml.	—	—	0,000 5	—

b) La solution de $Cr_2O_7K_2$, dite N/10, contient : $\frac{Cr_2O_7K_2}{60}$.

10 ml. de cette solution contiennent 1/6.000 ou 0,000 1.666 molécules, etc.

Mais la réaction initiale étudiée est *une réaction de double décomposition, dans laquelle il y a uniquement des mutations sans phénomène d'oxydation ou de réduction.* Il nous a paru donc beaucoup plus opportun, pour la facilité de l'exposé, de tout ramener en équivalence vis-à-vis de l'ion H.

Comme les deux sels intéressants dans cette réaction sont des sels d'ions divalents, on multiplie les résultats obtenus précédemment par deux. Nous les multiplierons, en outre, par 10.000 pour simplifier et éviter des décimales.

On obtient finalement le tableau suivant (tableau IV) qui représente la totalité des expériences et qui va nous permettre de raisonner objectivement.

TABLEAU IV

	I	II	III	IV	V
Equivalent analytique du Cl_2Ba mis en réaction	2	4	6	8	10
Equivalent analytique du dichromate de potassium mis en réaction	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
Equivalent analytique de l'ion dichromique de la phase liquide, dosé iodométriquement	2,38	1,76	1,43	1,1	0,85
Equivalent analytique de l'ion Ba de la phase liquide, dosé pondéralement	0,53	1,09	2,71	4,23	5,98

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Expérience n° 1. — Dans cette expérience, le dichromate de potassium est moléculairement en excès vis-à-vis du sel de baryum.

L'expérience peut se schématiser par le graphique suivant (fig. 3) :

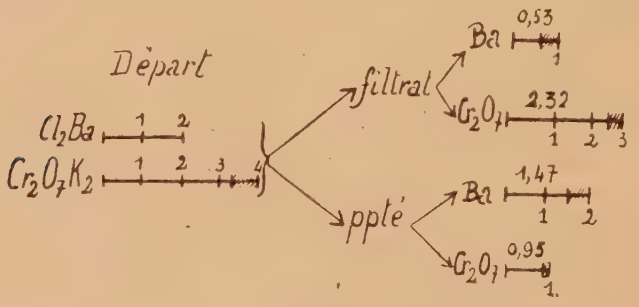


FIG. 3.

a) *Etude du filtrat.* — Malgré l'excès d'ion dichromique dans le mélange de départ, il est possible d'avoir une notion de la composition de la combinaison dichromate-baryum passée en solution vis-à-vis de la réaction de double décomposition théorique entre les deux sels.

En effet, si la réaction avait été totale, il n'aurait dû passer que 1,33 équivalent analytique (E) de dichromate (3,33 — 2). Or, il en est passé 2,38, soit donc : (2,38 — 1,33) = 1,05 en excès théorique qui ne sont compensés vis-à-vis de la formule Cr_2O_7Ba que par 0,53 d'ion baryum. On peut donc dire que la fraction soluble de la combinaison dichromate-baryum ressort ici en équivalent à : $(Cr_2O_7)_{1,05} - Ba_{0,53}$... Puisque nous sommes partis de deux sels neutres, la neutralité de la combinaison doit être aussi respectée; puisque dans la formule il y a un excès d'anion, il faut un cathion compensateur. Ce cathion ne peut être que le potassium; comme nous l'avons vérifié, il doit exister à la concentration de (1,05 — 0,53) = 0,52. La

formule est donc : $(Cr_2O_7)_{1,05} - Ba_{0,528} - K_{0,522}$, qui peut se simplifier pratiquement sous la forme suivante :

Cr_2O_7Ba, $Cr_2O_7K_2$

Le hasard a voulu, ici, que les conditions expérimentales soient telles qu'il y ait presque exactement combinaison moléculaire des deux sels.

b) *Etude du précipité.* — La composition en équivalent du précipité est : $(Cr_2O_7)_{0,95} - Ba_{1,47}$. Il y a, ici, un excès de cathion. La molécule a besoin d'être complétée par un anion qui est l'ion Cl; comme nous l'avons vérifié, la formule est en équivalents :

$(Cr_2O_7)_{0,95} - Ba_{1,47} - Cl_{0,52}$, soit très sensiblement :

$2\ Cr_2O_7\ Ba,\ Cl_2\ Ba.$

Expériences II, III, IV et V. — Dans les quatre cas suivants, l'ion baryum est moléculairement en excès vis-à-vis de l'ion Cr_2O_7.

Nous grouperons, dans le tableau V, les équivalents analytiques respectifs trouvés pour des différents ions en réaction dans le filtrat et dans le précipité.

TABLEAU V

	Solution					Précipité					
	Cl	Cr_2O_7	Ba	K	Constante	Cl	Cr_2O_7	Ba	K	Coefficient	Formule en équivalents
I (2)	1,48	2,38	0,53	3,33	0,24	0,52	0,95	1,47	0	0,726	$(Cr_2O_7)_{0,15} - Ba_{1,47} - Cl_{0,52}$
II (4)	2,66	1,76	1,09	3,33	0,22	1,34	1,57	2,91	0	E	$(Cr_2O_7)_{1,57} - Ba_{2,91} - Cl_{1,34}$
III (6)	4,61	1,43	2,75	3,33	0,24	1,39	1,90	3,29	0	E	$(Cr_2O_7)_{1,90} - Ba_{3,29} - Cl_{1,39}$
IV (8)	6,46	1,1	4,23	3,33	0,22	1,54	2,23	3,77	0	E	$(Cr_2O_7)_{2,23} - Ba_{3,77} - Cl_{1,54}$
V (10)	8,46	0,85	5,98	3,33	0,22	1,54	2,48	4,02	0	E	$(Cr_2O_7)_{2,48} - Ba_{4,02} - Cl_{1,54}$

Interprétation des résultats

Solution. — L'étude de la solution ne peut nous apporter de renseignements précis, car les quatre ions y sont en état d'équilibre.

L'exactitude de nos dosages est toutefois vérifiée en appliquant la loi d'action de masse, c'est-à-dire le rapport :

$$\frac{(Cr_2O_7) \times (Ba)}{(Cl) \times (K)}$$

Le tableau montre que la valeur du coefficient oscille dans les limites de 0,24 à 0,22 assez précises pour les conditions expérimentales.

Il était toutefois intéressant de représenter graphiquement les variations respectives de concentration des différents ions dans le filtrat, en regard des conditions expérimentales. Mais, pour que cette comparaison ait un intérêt, il est nécessaire, auparavant, de ramener chaque concentration ionique, pour chaque expérience, en proportion centésimale.

C'est ce que donnent le tableau VI et le graphique (fig. 4).

TABLEAU VI

	Solution				
	I	II	III	IV	V
Cl	0,191	0,301	0,381	0,427	0,454
CrO_7	0,308	0,199	0,118	0,072	0,045
Ba	0,069	0,123	0,224	0,279	0,321
K	0,432	0,377	0,277	0,222	0,170

Ce graphique montre que les variations de concentration des différents ions dans le filtrat ne sont pas absolument linéaires, ce qui est une preuve de phénomènes hydrolytiques d'équilibre.

Etude du précipité. — La dernière colonne du tableau V

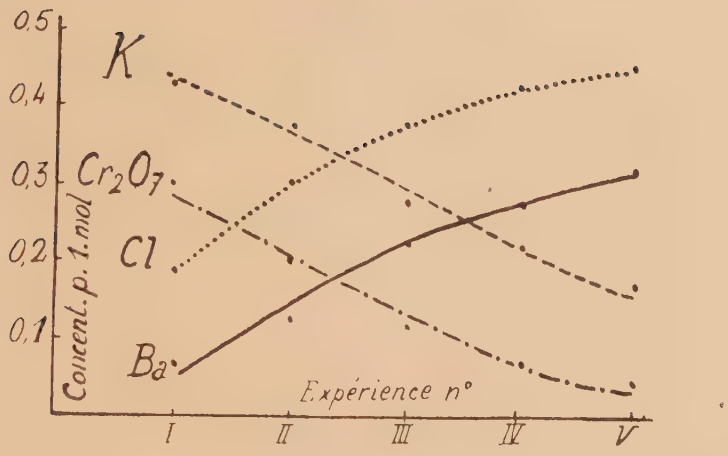


FIG. 4.

nous donne la composition respective de chaque précipité, exprimée en équivalents pour chacun de ses groupements constitutifs.

Pour pouvoir comparer ces différents résultats entre eux, il faut les ramener, ici encore, en proportion centésimale.

C'est ce que donnent le tableau VII et la courbe 5.

TABLEAU VII

Expériences...	I	II	III
Formule	0,475 Cr_2O_7Ba 0,25 $BaCl_2$	0,785 Cr_2O_7Ba 0,67 $BaCl_2$	0,95 Cr_2O_7Ba 0,695 $BaCl_2$
Equivalent analytique	$(Cr_2O_7)_{0,95}$ $Ba_{1,47}\ Cl_{0,52}$	$(Cr_2O_7)_{1,57}$ $Ba_{2,91}\ Cl_{1,34}$	$(Cr_2O_7)_{1,90}$ $Ba_{3,09}\ Cl_{1,39}$
En p. 100 formule E	Cr_2O_7 0,323 Ba 0,500 Cl 0,177	0,265 0,492 0,243	0,291 0,503 0,206

Expériences...	IV	V
Formule	1,115 Cr_2O_7Ba 0,77 $BaCl_2$	0,77 Cl_2Ba 1,24 Cr_2O_7Ba
Equivalent analytique	$(Cr_2O_7)_{2,23}$ $Ba_{3,77}\ Cl_{1,54}$	$(Cr_2O_7)_{2,48}$ $Ba_{4,02}\ Cl_{1,54}$
En p. 100 formule E	Cr_2O_7 0,295 Ba 0,500 Cl 0,205	0,308 0,500 0,192

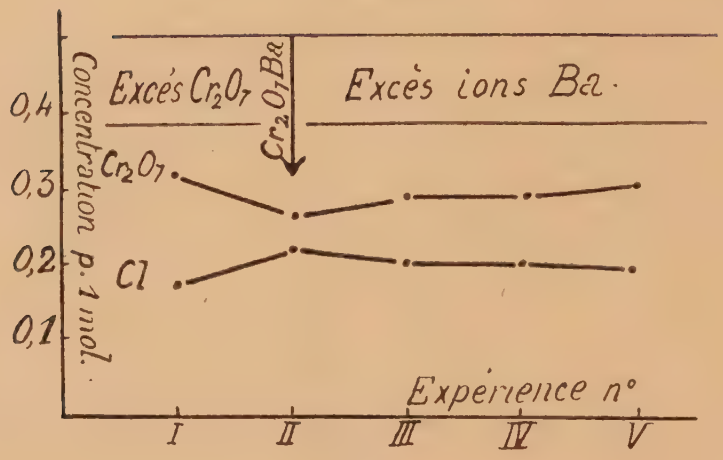


Fig. 5.

Ce tableau et cette courbe montrent que, pour les expériences 3, 4 et 5, la constitution du précipité reste pratiquement identique et n'est pas fonction des proportions des réactifs mis en jeu. On peut dire que la proportion centésimale des constituants, en chiffre rond, est la suivante pour un équivalent :

0,300 p. 100 d'ion Cr_2O_7
0,500 p. 100 d'ion Ba
0,200 p. 100 d'ion Cl.

Si on multiplie par soixante ces différentes valeurs, on a :

18 E de Cr_2O_7 — 30 E de Ba — 12 E de Cl.

La forme *moléculaire* est exactement égale à :

3 Cr_2O_7 Ba, 2 Ba Cl_2

Il s'agit donc, non pas d'un simple mélange, mais d'une combinaison moléculaire.

Pour les première et deuxième expériences : les proportions sont légèrement différentes. Elles sont plus riches en ion Cr_2O_7. Dans ces deux cas, il y a mélange en proportion variable de dichromate de baryum (Cr_2O_7 Ba) et de Cl_2 Ba, et la combinaison ne devient stable que pour un excès suffisant de chlorure, excès défini par l'expérience n° 3.

En résumé, en milieu neutre, le précipité obtenu par

mélange de solutions contenant du dichromate de potassium et du chlorure de baryum n'a pas une composition fixe en présence d'un excès de dichromate. La composition de ce précipité devient, au contraire, constante en présence d'un excès de sel de baryum; il se forme une combinaison moléculaire répondant à la formule :

$$3\ Cr_2O_7\ Ba,\ 2\ Cl_2\ Ba.$$

II. — ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DU DICHROMATE DE BARYUM PAR DOUBLE DÉCOMPOSITION EN MILIEU ACÉTIQUE.

Etant donné la mauvaise précipitation du dichromate de baryum observée dans les travaux précédents, nous avons cherché à déterminer si la présence d'acide acétique n'aurait pas une action sur l'intensité de précipitation de cette combinaison.

Dans une deuxième série d'expériences, dont le protocole est absolument calqué sur celui relaté précédemment, nous avons ajouté la même quantité d'acide acétique à des proportions croissantes de chlorure de baryum. Ce mélange est additionné ultérieurement d'une quantité constante de dichromate de potassium.

Après attente de demi-heure, suivie de filtration, nous avons déterminé, par iodométrie, la quantité de dichromate contenue dans le filtrat. Les résultats sont mentionnés dans le tableau VIII et la figure 6.

TABLEAU VIII

Expériences	TÉMOIN	I	II	III	IV	V
Cl_2Ba N/10 en ml.	0	2	4	6	8	10
Acide acétique	10	10	10	10	10	10
$Cr_2O_7K_2$ M/20	10	10	10	10	10	10
Volume de $Cr_2O_7K_2$ M/20 retrouvé dans filtrat	0	9,20	8,45	7,70	7,05	6,30
Volume solution N/10 Cl_2Ba théoriquement précipité.	»	0,80	1,55	2,30	2,95	3,70
P. 100 de Cl_2Ba théoriquement précipité	»	40	39	38,40	37	37

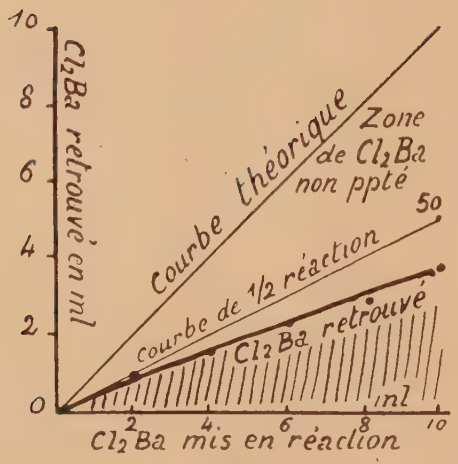


Fig. 6.

Observations. — L'expérience montre que, dans ce cas, la filtration est beaucoup plus aisée que précédemment.

Les résultats obtenus sont les mêmes que l'attente avant la filtration, soit de trente minutes ou de vingt-quatre heures.

Si on compare, pour les mêmes doses de chlorure de baryum, théoriquement précipitées sous forme de Cr_2O_7Ba, les chiffres obtenus ici avec ceux obtenus en milieu neutre, on obtient les résultats suivants :

	Milieu aqueux	Milieu acétique
Pour 2 ml.	55 p. 100	40 p. 100
— 4 —	50 —	39 —
— 6 —	41,6 —	38 —
— 8 —	38,7 —	37 —
— 10 —	37 —	37 —

On voit que la solubilité du composé dichromate-baryum est augmentée par l'acide acétique pour les faibles concentrations en baryum, alors qu'elle n'est pas influencée, ou très peu, pour les concentrations qui se rapprochent des concentrations moléculaires.

Étude sur la précipitation de quantités croissantes d'acide acétique sur des quantités constantes de chlorure de baryum et de dichromate de potassium.

Même protocole expérimental que pour les études précédentes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Expériences	I	II	III	IV	V
	—	—	—	—	—
Cl_2Ba N/10	6	6	6	6	6
Acide acétique	2	5	10	20	30
$Cr_2O_7K_2$ M/20	10	10	10	10	10
Volume Cl_2Ba N/10 théoriquement précipité	2,55	2,48	2,35	2,30	2,30

Observations. — Ce tableau montre que la concentration de l'acide acétique influe très peu sur l'intensité de la précipitation, mais que son action est cependant défavorable lorsque sa concentration augmente.

Les résultats suivants le démontrent aisément :

En milieu neutre, pour la même expér. : 41,6 p. 100 de Cl_2Ba précipité.
— acétique, au taux de 4/100 .. 42,5 — — —
— — — 10/100 .. 41,3 — — —
— — — 20/100 .. 39,1 — — —
— — — 40/100 .. 38,3 — — —
— — — 60/100 .. 38,3 — — —

III. — INFLUENCE DE L'ACÉTATE DE SODIUM

L'acide acétique a donc une action néfaste sur la précipitation du composé dichromate-baryum. Ce fait peut être dû à la présence de l'ion hydrogène.

Caron et Raquet, Scheizer recommandent la présence d'un acétate. Nous avons, par suite, cherché dans nos expé-

riences l'incidence de la présence d'ion acétique, c'est-à-dire l'influence de l'acétate de sodium.

Les conditions expérimentales, toujours identiques, sont résumées dans le tableau X.

TABLEAU X

Expériences	I	II	III	IV	V	VI
Vol. de Cl_2Ba N/10 en ml.	0	2	4	6	8	10
Sol. acétate de Na à 10 p.100	10	10	10	10	10	10
$Cr_2O_7K_2$ M/20 résiduel. ...	10	8,93	7,85	6,90	5,82	4,72
Cl_2Ba N/10 théoriquement précipité	0	1,07	2,15	3,10	4,17	5,28
P. 100 de Cl_2Ba théoriquement précipité	0	53,5	53,7	51,7	52,2	52,8

Pour interpréter les résultats obtenus, comparons les pourcentages de précipitation obtenus ici avec ceux des expériences précédentes (tableau XI).

TABLEAU XI

Vol. Cl_2Ba	Milieu neutre	Milieu acétique 20 p. 100	Milieu neutre + Acétate de Na
Expér. II.... 2	55 p. 100	40 p. 100	53,5 p. 100
— III.... 4	50 —	39 —	53,7 —
— IV.... 6	41,6 —	38,3 —	53,1 —
— V.... 8	38,7 —	37,0 —	52,2 —
— VI.... 10	37,0 —	37,0 —	52,8 —

Ce tableau montre que la présence d'acétate de sodium régularise la précipitation, la rend proportionnellement constante, quelle que soit la teneur réciproque des deux sels en présence et cela, à l'inverse du cas précédent, quelle

que soit la concentration réciproque initiale des ions Ba et Cr_2O_7.

Un fait capital est, en outre, à signaler ici : dans toutes les expériences, la quantité de baryum retrouvé par les calculs est très voisine de 50 p. 100. Ainsi, pratiquement, si on prenait pour équivalent de calcul non plus $\frac{Ba}{2}$ mais Ba, on se trouverait en présence d'une méthode quantitative de dosage de l'ion baryum, nécessitant un coefficient de correction moyen à déduire des résultats obtenus, très voisin de 6 p. 100. Ce ne serait donc point une méthode bien exacte, mais il est intéressant de la souligner ici : elle explique pourquoi toutes les techniques des auteurs précédemment cités ne peuvent donner de résultats corrects.

Ce phénomène s'explique aisément, en fonction de notre étude, pour l'établissement de la formule des composés précipités.

On se trouve ici dans la zone d'excès d'ion Cr_2O_7. La formule en équivalent, trouvée dans cette zone $(Cr_2O_7)_{0,45}$ - $Ba_{1,47}$ - $Cl_{0,52}$, se rapproche de : $(Cr_2O_7)_1$ - $Ba_{1,50}$ - $Cl_{0,50}$ qui donne pour formule moléculaire :

$2\ Cr_2O_7\ Ba,\ Cl_2Ba.$

Mais les conditions de précipitation sont différentes en raison de la présence d'un gros excès d'ion acétique; comme on retrouve sensiblement 50 p. 100 de l'ion dichromique ajouté, la combinaison insoluble doit répondre à la formule : Cr_2O_7Ba, Cl_2Ba. La molécule de $Cr_2O_7K_2$, qui n'a pas réagi sur la molécule de $BaCl_2$ soudée à celle de Cr_2O_7Ba, se trouve dans le filtrat, et c'est elle que l'on dose.

L'expérience montre, en effet, que la précipitation de l'ion baryum dans le filtrat est pratiquement nulle, ce qui confirme bien notre proposition.

CHAPITRE IV

ÉTUDE ANALYTIQUE DE LA RÉACTION CHROMATE-BARYUM

APPLICATION AU DOSAGE DE L'ION SULFURIQUE

Devant l'impossibilité pratique d'obtenir une réaction de double décomposition totale entre l'ion dichromique et l'ion baryum, nous avons essayé, à la suite d'une observation mentionnée dans le Précis de Chimie analytique de Denigès, Chelle, Labat (p. 607), de déterminer le comportement de la réaction en présence d'ion chromate.

Dans un premier temps, nous nous sommes contenté d'alcalaniser par addition d'ammoniaque la solution de dichromate, pour transformer ce dernier en chromate. Le chromate formé doit donner, avec le Cl_2Ba, la réaction de double décomposition théorique suivante :

$$CrO_4KNH_4 + BaCl_2 = CrO_4Ba + KCl + ClNH_4$$

Ainsi, théoriquement, la même quantité de chrome se combine, ici, avec le double de la quantité de sel de baryum fixée par le dichromate.

Le principe de l'étude expérimentale sera toujours le même : action d'un excès de la solution de dichromate titrée, précédemment utilisée (c'est-à-dire M/20), en présence de quantités croissantes de sel de baryum en milieu ammoniacal; élimination, par filtration, de la combinaison insoluble formée, et dosage du chromate en excès sur une fraction aliquote du filtrat par iodométrie, après transformation de cet ion en dichromate par acidification.

Le chromate ayant un équivalent de double décomposi-

tion deux fois supérieur au dichromate, le volume de solution M/20 de ce dernier mis en réaction sera la moitié de celui qui serait nécessaire pour son action directe.

Comme le dosage iodométrique est effectué après transformation du chromate en dichromate, il suffira de retrancher le volume de solution de dichromate retrouvé du volume ajouté initialement et de multiplier le résultat par deux pour obtenir le volume de solution titrée de chlorure de baryum mis en jeu.

Le protocole des expériences est résumé dans le tableau XII et la figure 7. La quantité d'ammoniaque ajoutée, a été choisie arbitrairement égale à 2 millilitres. Le mélange des deux réactifs est effectué à l'ébullition.

TABLEAU XII

	1	2	3	4	5	6
Cl_2Ba N/10	0	2	4	6	8	10
NH_4OH	2	2	2	2	2	2
$Cr_2O_7K_2$ M/20	5	5	5	5	5	5
Nombre de ml. solution M/20 $Cr_2O_7K_2$ correspondant à : S_2O_3Na, N/10 trouvé	»	4,08	3,12	2,08	1,01	0,03
Ml. de solution de Cl_2Ba, N/10 retrouvés	»	1,84	3,76	5,84	7,98	9,94

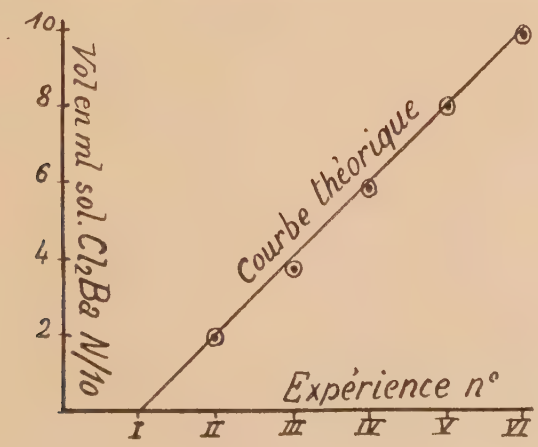


FIG. 7.

Les résultats obtenus concordent remarquablement pour les deux dernières expériences; ils donnent des valeurs un peu faibles pour les trois premières.

Encouragés par ces résultats, nous nous sommes demandé si la concentration en ammoniaque n'aurait pas une influence importante. Nous avons alors entrepris l'expérience suivante :

A des volumes exactement identiques de solution titrée de chlorure de baryum et de dichromate de potassium, on ajoute des quantités croissantes d'ammoniaque.

Cette expérience est résumée dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

	1	2	3	4	5	6
Ml. de sol. de Cl_2Ba N/10..	6	6	6	6	6	6
Ml. d'NH_4OH	0,2	0,5	1	2	5	10
Ml. sol. M/20 $Cr_2O_7K_2$.....	5	5	5	5	5	5
Ml. de $Cr_2O_7K_2$ M/10 retrouvés	2,30	2,20	2,10	2,07	2,05	2,05
Volume de solution Cl_2Ba retrouvé	5,40	5,60	5,80	5,86	5,90	5,90

En conclusion, on voit que pour obtenir une bonne précipitation du chromate de baryum, il est nécessaire d'opérer en présence d'une concentration au moins égale à 10 p. 100 de solution officinale d'ammoniaque.

On obtient des résultats à 1,6 p. 100 près par défaut.

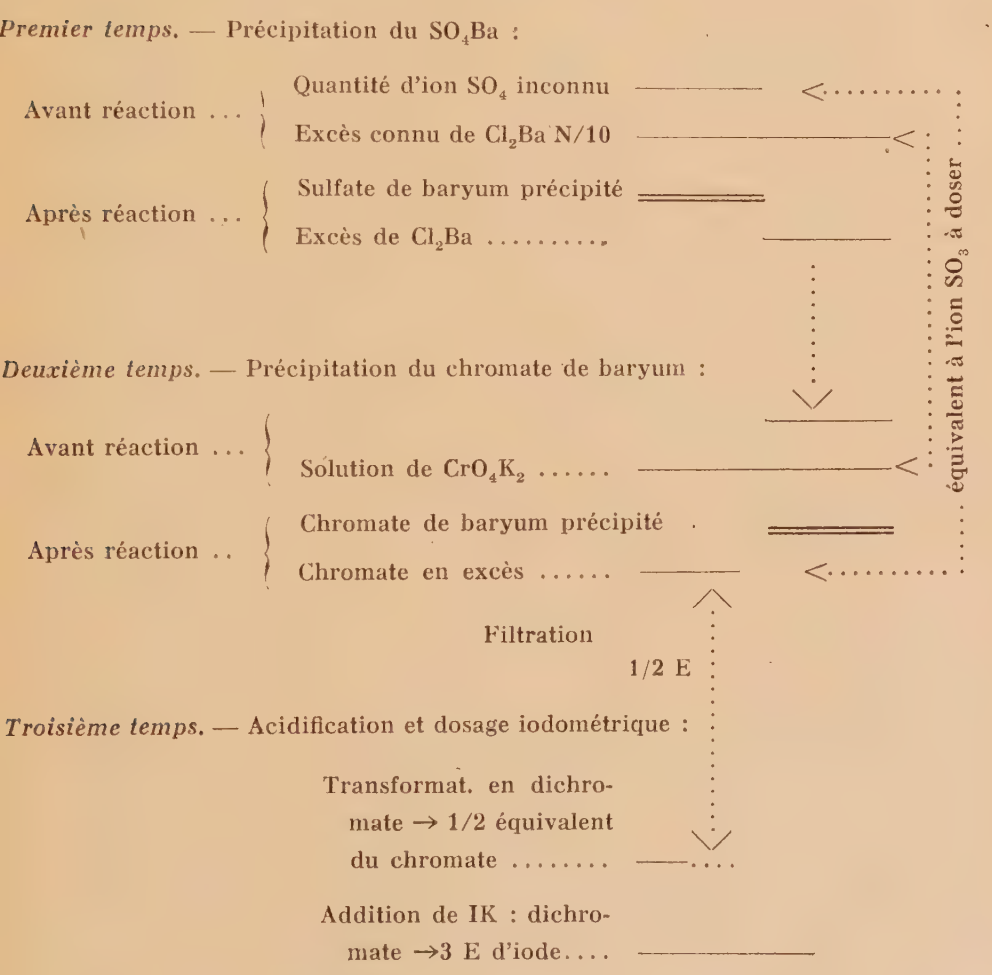
DOSAGE DE L'ION SULFURIQUE PAR L'INTERMÉDIAIRE DU CHROMATE DE BARYUM

Cette méthode est basée sur le principe suivant :

On fait agir, à l'ébullition, un exès connu de solution titrée de chlorure de baryum sur une solution sulfatée. On

ajoute ensuite une solution titrée de chromate de potassium en quantité exactement équivalente à celle du chlorure de baryum utilisée. On filtre et, sur le filtrat, après acidification, on dose iodométriquement l'ion dichromique provenant du chromate non précipité.

La réaction peut se schématiser ainsi :



Explication théorique

Dans le premier temps, l'ion SO_4, en défaut inconnu, précipite son équivalent analytique de chlorure de baryum ajouté en quantité connue. Il reste un excès de baryum inconnu qu'il s'agit de doser.

Dans le deuxième temps, l'addition de chromate de potassium en quantité équivalente au chlorure de baryum mis en jeu au premier temps, précipite l'ion baryum résiduel sous forme de chromate, en quantité équivalente au chlorure de baryum résiduel. Il reste alors une quantité d'ion chromate analytiquement équivalente, à son tour, à la quantité d'ion SO_4 inconnue.

C'est ce chromate que l'on dose iodométriquement. Mais lors de l'acidification, nécessitée par le dosage iodométrique, deux molécules de chromate se combinent pour donner une molécule de dichromate.

Au point de vue équivalence oxydimétrique, la quantité de dichromate fixée correspond à la moitié de l'équivalent de chromate. Or, comme l'équivalent du chromate dans la réaction de précipitation est la demi-molécule, soit : $\frac{CrO_4K_2}{2}$ la quantité de dichromate fixée correspondra à :

$$\frac{Cr_2O_7K_2}{4} = \frac{6\,E}{4} = \frac{3\,E}{2}$$

En résumé, la quantité d'iode dosée représentera les trois demis de la quantité d'ion SO_4 à doser.

Mise en pratique

Dans un ballon de 50-55 maintenu au bain-marie bouillant, on ajoute :

5 ml. de solution sulfatée neutre à doser;
10 ml. de solution de Cl_2Ba N/10.

On maintient l'ébullition dix minutes et on laisse refroidir. On ajoute alors : 10 ml. de solution N/10 de CrO_4K_2.

Agiter, attendre cinq minutes, compléter à 55 ml. avec de l'eau distillée. Filtrer et prélever 50 ml. du filtrat. La filtration est aisée.

Ajouter : 5 ml. d'acide sulfurique au demi;
2 ml. de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100;
VI gouttes empois d'amidon.

Doser l'iode libéré au thiosulfate. Soit *n* le nombre de ml. de thiosulfate titré. On calcule immédiatement : $n + \frac{n}{10} = N$ (N représente donc la totalité du volume réactionnel).

On applique alors l'équation :

$$\frac{96 \times N \times \frac{2}{3}}{20.000} \text{ ou } 0{,}0032\ N = SO_3 \text{ de la prise d'essai.}$$

Pour avoir le taux de SO_3 par litre de solution on fait :

$$\frac{0{,}0032\ N \times 1.000}{v} = \frac{3{,}2\ N}{v} = \text{Quantité de } SO_3 \text{ par litre.}$$

Si v = 3,2, le résultat est donné par lecture directe.

Solutions titrées

a) Solution sulfatée de référence.

Nous avons obtenu aisément une solution très exacte de référence en mélangeant 500 ml. d'une solution d'acide sulfurique, très exactement N/10 avec 500 ml. d'une solution d'hydroxyde de sodium correspondante.

On obtient ainsi une solution titrant 2 g. de SO_3 pour 1.000.

b) Solution de chromate de potassium M/10.

Elle est obtenue en dissolvant du chromate de potassium pur et recristallisé à la dose de 1/20e de molécule par litre.

c) La solution de chlorure de baryum est identique à celle précédemment utilisée.

Essai de dosages. — Nous avons fait une série de dosages selon le protocole indiqué en partant de quantités progressivement croissantes de la solution de SO_3 étalon.

Les résultats sont mentionnés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Solution SO_3 titrée ajoutée	Volume de Cl_2Ba N/10	Volume de CrO_4K_2 M/10	SO_3 en g. retrouvés	SO_3 en g. théoriques	EXCÈS trouvé	EXCÈS p. 100
—	—	—	—	—	—	—
0,5	10	10	0,0010	0,0010	0	
1	10	10	0,0024	0,0020	0,0004	+ 20
2	10	10	0,0046	0,0040	0,0006	+ 15
5	10	10	0,0124	0,0100	0,0024	+ 24
10	10	10	0,0230	0,0200	0,0030	+ 15
15	10	10	0,0347	0,0300	0,0047	+ 16
20	10	10	0,0460	0,0400	0,0060	+ 15

La comparaison des trois avant-dernières colonnes montre que les valeurs obtenues par notre méthode sont toutes nettement supérieures aux valeurs théoriques. La dernière colonne montre le pourcentage d'erreur obtenu. Aux erreurs d'expériences près, cette erreur en excès est d'en moyenne 15 p. 100.

Nous avons pensé que l'opération en milieu alcalin donnerait peut-être de meilleurs résultats.

C'est pourquoi nous avons refait exactement la même expérience, mais en ajoutant de l'ammoniaque, postérieurement après l'addition de chromate et avant le passage au bain-marie bouillant.

Nous avons ainsi obtenu les résultats mentionnés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Solution SO_3 titrée 2 p. 100 en ml.	Quantité théorique de SO_3	Valeur trouvée	Erreur p. 100
1	0,0020	0,0022	+ 10
2	0,0040	0,0042	+ 5
4	0,0080	0,0085	+ 6
5	0,0100	0,0103	+ 3
10	0,0200	0,0199	+ 0,5
15	0,0300	0,0313	+ 4,3
20	0,0400	0,0410	+ 2,5

Nous voyons que les résultats obtenus, quoique toujours en léger excès, sont beaucoup plus rapprochés des chiffres théoriques que dans le cas précédent; l'erreur, presque toujours par excès, est en moyenne de 3 p. 100 dans les conditions décrites.

Voyons maintenant, par le calcul, quelle est la sensibilité de la méthode :

Supposons que nous partions d'un volume de solution sulfatée égal à 10 ml.; le calcul, en exprimant les résultats par litre, devient : $\frac{0{,}0032 \times N \times 1.000}{10}$ ou 0,32 N.

La méthode étant très sensible au point de vue virage, on peut aisément apprécier le dixième de millilitre, ce qui correspond à une sensibilité de 32 mg. en SO_3 par litre. Il est nécessaire, de toute façon, que la concentration en SO_3 soit toujours inférieure à 4,8 par litre. Si la concentration est inférieure à 1,60 par litre en opérant avec 30 ml., la sensibilité s'abaisse à 10 mg. par litre.

Le gros inconvénient qu'on peut reprocher à ce procédé est de nécessiter deux solutions titrées, ce qui n'est pas le cas dans la technique de Golse et Moreau.

ESSAI D'APPLICATION AU DOSAGE DES SULFATES DANS L'URINE

La difficulté essentielle qui va, ici, tendre à s'opposer au dosage des sulfates dans les urines, par la méthode au chromate de baryum, réside dans le fait que l'ion baryum, en milieu ammoniacal, donne des combinaisons insolubles avec d'autres anions.

Les deux anions essentiels entrant constamment dans la composition normale des urines et précipitant en milieu alcalin par l'ion baryum sont, en premier lieu, les ions phosphates et les ions oxalates.

Il est donc absolument nécessaire de les éliminer systématiquement pour pouvoir doser l'ion sulfurique avec quelques chances de succès.

Différents agents de précipitation ont été étudiés dans ce but. Le seul qui ait donné des résultats intéressants est l'hydrate ferrique.

Les expériences sont menées selon le protocole suivant :

On part, dans chaque cas, d'une solution mère de phosphate dissodique à 22 g. de P_2O_5 par litre, qu'on dilue convenablement pour obtenir des taux de phosphates correspondants aux taux élevés rencontrés dans des urines. Le taux moyen fut fixé à 4 g. de P_2O_5 p. 1.000.

La solution de chlorure de fer III utilisée est la solution officinale à 30° Beaumé et l'agent de formation de l'hydrate ferrique, la solution officinale d'ammoniaque.

On ajoute à la solution phosphatée à 4 p. 100 la solution d'ammoniaque. On agite, on filtre et on recherche, dans le filtrat, la présence ou l'absence d'ion P_2O_5 par la réaction de Denigès ceruleo-molybdique.

Recherche de la concentration optima en chlorure de fer III

Le tableau XVI expose suffisamment la question pour se passer de commentaires :

TABLEAU XVI

	Volume Sol. P_2O_5 à 4 g. p. 1.000	Volume Solut. de $FeCl_3$	NH_4OH	FILTRATION après 10 minutes de contact	Réaction de l'ion P_2O_5 dans le filtrat	
	—	—	—		—	
1	10	0,25	6		+++	
2	10	0,50	6		++	
3	10	1	6		++	
4	10	2	6		+	> à 0,5 mg. p. l.
5	10	4	6		....	< (0,1 mg. p. l. de filtrat)
6	10	5	6		....	< (0,1 mg. p. l. de filtrat)

Nota. — Les volumes réactionnels sont complétés à 50 ml. avant filtration.

On utilisera donc 5 ml. de perchlorure de fer pour avoir une sécurité suffisante.

L'expérience montre qu'une filtration instantanée donne, dans tous les cas, un filtrat présentant des réactions positives de l'ion P_2O_5. Au contraire, après une attente de dix minutes, la réaction est toujours pratiquement négative dans les cas 5 et 6.

Recherche de la concentration optima en ammoniaque

On part des concentrations fixes suivantes :

Solution de P_2O_5 à 4 p. 1.000 ..... 10 ml.
Solution de $FeCl_3$ ..... 5 ml.
H_2O ..... q. s. p. 55 ml.

La concentration en ammoniaque est variable.

Le tableau XVII résume l'expérience,

TABLEAU XVII

Tubes	P_2O_5 à 4 g. p. 1000	Solution $FeCl_3$	NH_4OH	FILTRATION après 10 minutes	Recherche du P_2O_5	Recherche de l'ion Fe III
—	—	—	—		—	—
1	10	5	1		+ + +	+ +
2	10	5	2		+ + +	+ +
3	10	5	4		+ +	+
4	10	5	6		< 0,2 mg. p. 1.000	+
5	10	5	7		< 0,2 mg. p. 1.000	0
6	10	5	8		< 0,3 mg. p. 1.000	0
7	10	5	10		< 0,3 mg. p. 1.000	0

Ainsi, le filtrat sera pratiquement débarrassé d'ion P_2O_5 et d'ion Fe III pour une concentration supérieure à 6 ml. d'ammoniaque pour 10 ml. de solution phosphatée, 5 ml. de solution ferrique et une quantité d'eau suffisante pour 50 ml.

Elimination des oxalates

Les mêmes expériences que précédemment ont été effectuées sur une solution phosphatée à 4 p. 1.000 de P_2O_5 renfermant, en outre, 0,15 g. d'oxalate d'ammonium par litre.

On constate alors que, pour les conditions optima d'élimination de l'ion phosphorique, l'ion oxalique est lui-même entièrement éliminé.

Nous avons, en conséquence, entrepris le dosage d'ion SO_4 à différentes concentrations, en présence d'ion phosphorique et d'ion oxalique pris aux mêmes concentrations dans toutes les expériences, telles qu'elles se rapprochent de celles que l'on puisse retrouver au maximum dans les urines.

Le protocole est le suivant :

A des quantités croissantes de solution titrée sulfatée, on ajoute un même volume de solution phosphatée et oxalatée; les deux ions sont éliminés par l'hydrate ferrique. On complète à 50 ml. et on filtre. On recueille 20 ml. et, après acidification chlorhydrique, on dose les sulfates par la méthode au chromate. Le tableau XVIII résume le protocole de l'opération.

TABLEAU XVIII

Taux en SO_3 théorique p. 1.000	Volume SO_3 à 2 p.1.000	Solut. de P_2O_5 à 4 p. 1.000	Solut. oxalate à 0,15 p.1000	H_2O q. s. p.	Solut. $FeCl_3$	Solut. NH_4OH		Volume du filtrat prélevé	ClH pur	Cl_2Ba	CrO_4K_2 N/10	$NHOH_4$	Volume du filtrat prélevé	SO_3 trouvé
—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—
0	0	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	0
0,08	2	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	?
0,16	4	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	0,15
0,20	5	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	0,18
0,40	10	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	0,35
0,60	15	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	0,60
0,80	20	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	0,81
1,00	25	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	0,96
1,20	30	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	1,17
1,60	40	5	5	50	20	30		20	4	10	10		50	1,52

FILTRATION — q. s. p. 55 ml.

Volume correspondant pratiquement à 50 ml. d'urine contenant des proportions croissantes de SO_3 et la même quantité de P_2O_5 et d'oxalate.

Les calculs sont les suivants :

Si n représente le nombre de ml. de solution de thiosulfate N/10 utilisé, on fait : $N = n + \frac{n}{10}$ et on applique la formule : $\frac{0{,}0032 \times N \times 100 \times 1.000}{20 \times 50} = 0{,}32\ N.$

La comparaison des première et dernière colonnes montre qu'il y a une excellente concordance entre les valeurs théoriques et les valeurs retrouvées. Il est à noter toutefois que les valeurs trouvées sont toujours faibles pour des concentrations en SO_3 supérieures ou égales à 1 g. p. 1.000.

La technique est donc optima pour des concentrations comprises entre 8 cg. et 1 g. par litre qui sont justement les valeurs les plus fréquentes pour la sulfaturie.

Il est de toute évidence que, en remplaçant la filtration du liquide déféqué à l'hydrate ferrique par une centrifugation, on pourrait opérer sur un volume du premier filtrat égal à 50 ml. Ultérieurement, dans le deuxième temps, le complément pourrait être fait à 110 ml. avec 100 ml. pour le dosage iodométrique. Dans ces conditions, les volumes de thiosulfate utilisés seraient multipliés par 2,5, ce qui rendrait la méthode plus sensible et permettrait d'obtenir une limite de dosage au moins inférieure à 64 mg. de SO_3 p. 1.000.

Cet essai a été tenté dans l'expérience suivante, identique à la précédente, en partant d'une solution plus concentrée en SO_3 au taux de 2 g. par litre. En dehors de la centrifugation, la technique générale était la même. Nous ne donnerons que les résultats :

Taux en SO_3 p. 1.000 théorique	Taux en SO_3 p. 1.000 retrouvé
0,40	0,37
0,80	0,81
1,60	1,55
2,00	2,04
2,40	2,46
3,20	3,09
4,00	3,90

Ici encore, on observe, quoiqu'à un degré moindre que dans le cas précédent, des résultats plus faibles que le taux théorique. La sensibilité de la méthode est accrue par l'obtention d'un plus grand volume de centrifugation et donne des chiffres beaucoup plus concordants.

Le volume de centrifugation sur lequel on a opéré était de 50 ml. Les calculs sont alors les suivants :

$$\frac{0{,}0032\ \text{N} \times 100 \times 1.000}{50 \times 50} = 0{,}128\ \text{N.}$$

Il ne restait plus qu'à entreprendre le dosage sur des urines proprement dites, en prenant comme taux de référence, pour l'ion sulfurique, les résultats obtenus par la méthode pondérale au sulfate de baryum.

Le volume de l'urine mis en jeu est de 50 ml. La technique opératoire est celle décrite. Nous sommes parti d'un même échantillon d'urine et, afin d'obtenir une gamme étendue en taux progressifs de SO_3, nous l'avons soit diluée, soit additionnée de quantités connues de solution titrée de sulfate de sodium.

Les résultats sont mentionnés dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX

Urines N°	SO_3 pondéral p. 1.000	SO_3 trouvé p. 1.000	Différences
1	0,90	0,95	Valeurs correctes.
2	1,08	1,11	
3	1,44	1,41	
4	1,62	1,60	
5	1,80	1,70	Valeurs déficitaires.
6	2,48	2,29	
7	2,90	2,70	
8	3,62	3,50	
9	5,44	5,16	

Ce tableau montre que le dosage de l'ion SO_4 dans l'urine examinée donne de bons résultats pour des doses de sulfate exprimées en SO_3, au plus égales à 1,60.

Nous n'avons pas étendu plus loin l'expérimentation de cette technique sur les urines, car elle ne peut, à notre avis, ainsi que Golse et Moreau l'ont déjà signalé, devoir être généralisée.

En effet, l'ion chromique est un oxydant en milieu acide neutre et même alcalin; or l'urine contient toujours des substances organiques réductrices qui doivent venir fausser le dosage.

Il faut évidemment prendre la précaution de n'ajouter la solution chromique que sur le liquide de réaction baryté refroidi puis alcaliniser immédiatement. En opérant ainsi, on porte au minimum la possibilité d'une réduction. Mais même dans ce dernier cas, un essai effectué sur deux urines, l'une à glucose, l'autre à albumine, ne nous a pas donné de bons résultats.

CHAPITRE V

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE PETITES QUANTITÉS D'ION DICHROMIQUE PAR LA RÉACTION A L'ACIDE PERCHROMIQUE

Au cours des travaux exposés dans les pages précédentes, nous avons été amenés à caractériser les chromates et les dichromates dans de très faibles volumes de solutions.

Pour cela, nous avons utilisé la réaction classique à l'anhydride perchromique.

Cette réaction est bien connue et est spécifique de l'eau oxygénée : si on met en présence, en proportions convenables, un dichromate, de l'acide sulfurique et de l'eau oxygénée, il se développe, dans la phase aqueuse, une coloration bleue, fugace, qu'on peut stabiliser un assez long temps par solubilisation dans l'éther.

Nous avons essayé de rendre cette réaction quantitative vis-à-vis de l'ion chromate mis en jeu.

Au cours de ces recherches, nous avons constaté les faits suivants :

a) Si la réaction est effectuée en l'absence d'acide sulfurique, au lieu de la coloration bleue caractéristique, on obtient une coloration rougeâtre dans la phase aqueuse, soluble en rouge dans l'éther.

On sait que les acides perchromiques existent sous deux formes allotropiques : la forme rouge et la forme bleue.

En présence d'acide sulfurique concentré, la forme bleue est dominante; en milieu aqueux très peu acide (acidité de l'eau oxygénée ajoutée), la forme rouge domine nettement.

b) Pour qu'il y ait transformation pratiquement intégrale de l'ion chromique en acide perchromique, il faut un grand excès d'eau oxygénée; on utilise, par suite, dans tous les cas, de l'eau oxygénée titrant 100 volumes environ.

c) L'acide perchromique est excessivement instable en simple milieu aqueux; il se décompose très rapidement en oxygène qui se dégage et en sel de chrome qui colore la solution aqueuse en vert. Au bout de quelques secondes, tout le chromate mis en jeu est transformé en sel de chrome; *l'hyper-oxydation du dichromate aboutit donc, du fait de la très forte instabilité du dérivé intermédiaire formé, à une réduction.*

L'éther dissout très aisément l'acide perchromique, en se colorant en bleu, et cette coloration est alors suffisamment stable dans le temps pour permettre une comparaison colorimétrique.

La difficulté consiste à dissoudre, *en une fraction de seconde,* la coloration bleue, formée originellement en phase aqueuse, dans la phase éthérée, au moment précis où on ajoute l'eau oxygénée au mélange dichromate-acide.

Des essais, par agitation violente, ont toujours montré qu'une fraction de l'acide perchromique formée est transformée en sel de chrome avant sa dissolution intégrale dans l'éther.

Nous avons alors essayé de trouver un solvant capable de rassembler les deux phases aqueuse et éthérée en une seule, afin d'opérer la réaction en milieu homogène.

Deux solvants courants possèdent cette propriété. Ce sont : l'alcool et l'acétone. Mais l'alcool, beaucoup trop réducteur, ne peut être employé.

L'essai de l'acétone a donné de bons résultats. En réalité, l'expérience montre que la présence d'éther est inutile. La réaction s'effectue parfaitement en milieu acétonique seul, à condition que le rapport volume aqueux/volume acétonique soit au moins égal au quart. La coloration obtenue n'est plus bleue, mais violette, par superposition des teintes bleu et rouge des deux variétés, en équilibre, d'acide perchromique.

Etude de la stabilité de la coloration en milieu acétonique

Trois facteurs entrent en jeu :

a) La concentration en acide sulfurique;

b) La concentration en dichromate, qui permet de déterminer si la teinte obtenue est proportionnelle à la concentration;

c) La concentration en eau oxygénée. Cette dernière, en raison de la loi d'action de masse, doit être maxima. Nous avons pris, dans tous les cas, des concentrations très importantes correspondant à trois gouttes calibrées de perhydrol à 110 volumes.

1° *Recherche de la concentration optima en acide sulfurique.* — Nous sommes parti de différentes solutions contenant toutes les mêmes quantités d'ion dichromique et d'eau oxygénée, et nous avons fait varier la concentration en acide. L'ensemble de cette expérience est résumé dans le tableau XX.

TABLEAU XX

Tubes	Sol. de $Cr_2O_7K_2$ N/20 en ml.	H_2O	SO_4H_2 en gouttes	Acétone en ml.	H_2O_2 à 110 v. en gttes	
—	—	—	—	—	—	
1	1	V	0	4	III	Coloration rose disparaissant en cinq minutes, avec apparition d'un louche.
2	1	IV	I N/10	4	III	Coloration rose violacé, pâlissant rapidement en quelques minutes.
3	1	0	V N/10	4	III	Coloration violette, décoloration en une heure.
4	1	0	V N	4	III	Coloration violette, stable vingt minutes puis pâlissant, mais sensible à la douzième heure.
5	1	IV	I 1/10	4	III	Coloration violette, stable, nettement colorée à la douzième heure, au moins une heure.
6	1	0	V 1/10	4	III	Coloration violette stable, diminue d'intensité en vingt minutes, presque décolorée en une heure.
7	1	IV	I pur	4		Coloration violette stable, mais très fugace (quelques minutes).

Ce tableau montre que la teinte présente son maximum de stabilité pour la cinquième expérience.

Nous avons alors cherché à préciser quantitativement la valeur de l'intensité de la teinte obtenue pour des concentrations en acide sulfurique voisines de celle du tube n° 5.

Les comparaisons furent effectuées au colorimètre, toutes les vingt minutes, en prenant comme étalon de référence le tube n° 2 refait extemporanément avant chaque mesure.

Le protocole de l'expérience est résumé dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

N° Tubes	Solution $Cr_2O_7K_2$ N/20	SO_4H_2 1/20e	SO_4H_2 1/100e	Acétone	H_2O	H_2O_2 110 vol.
—	—	—	—	—	—	—
1	1 ml.	I	0	4 ml.	IV	III
2	1 ml.	0	I	4 ml.	IV	III
3	1 ml.	V	0	4 ml.	0	III
4	1 ml.	0	V	4 ml.	0	III

Les résultats des examens colorimétriques sont consignés dans le tableau XXII, en prenant 100 p. 100 pour l'égalité des teintes.

TABLEAU XXII

Temps en minutes	1	2	3	4
2	100 p. 100	100 p. 100	100 p. 100	100 p. 100
20	100 p. 100	100 p. 100	100 p. 100	91 p. 100
40	94 p. 100	100 p. 100	98 p. 100	67 p. 100
60	90 p. 100	100 p. 100	90 p. 100	55 p. 100

L'expérience montre que seul le tube n° 2 a une stabilité totale au moins égale à une heure.

En réalité, une expérience similaire nous a montré que la stabilité de la teinte ainsi obtenue était comprise entre quatre-vingt-quinze et cent minutes.

Nous rappelons les concentrations en présence :

$Cr_2O_7K_2$ N/20 ..... 1 ml.
SO_4H_2 au 1/10e ..... I goutte.
Acétone ..... 4 ml.
H_2O_2 110 volumes ..... III gouttes.

Essai de dosage colorimétrique quantitatif d'ion dichromique

Nous avons enfin essayé de déterminer l'intensité de la teinte obtenue en mélangeant, pour un même volume final, des quantités croissantes de dichromate de potassium au mélange acide sulfurique-acétone-eau oxygénée décrit dans le précédent alinéa.

Le test de référence choisi comme étalon est le tube coloré.

Le tableau XXIII et la courbe 8 indiquent les résultats obtenus.

TABLEAU XXIII

Tubes N°	$Cr_2O_7K_2$ N/50	Quantité de $Cr_2O_7K_2$ en mg.	Intensité de teinte
1	0,1	0,294	25,5 p. 100
2	0,2	0,588	46,3 p. 100
3	0,3	0,882	78,8 p. 100
4	0,4	1,176	Référence 100,0 p. 100
5	0,5	1,470	128,2 p. 100
6	0,6	1,764	147,0 p. 100
8	0,8	2,352	190,5 p. 100
9	0,9	2,646	208,3 p. 100
10	1,0	2,942	235,3 p. 100

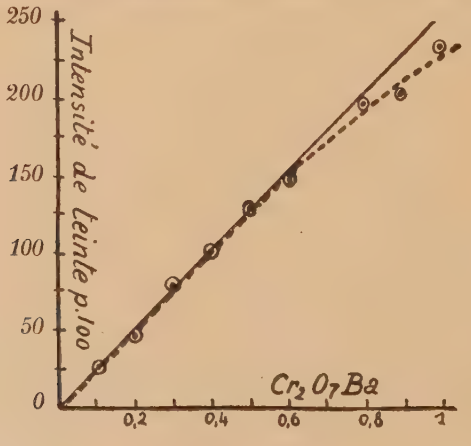


Fig. 8.

Cette courbe montre que l'intensité est sensiblement proportionnelle à la quantité de dichromate mise en jeu.

La proportionnalité est très bien vérifiée jusqu'au sixième tube, c'est-à-dire jusqu'à la dose de 1,764 mg. de dichromate de potassium.

Au-dessus, la coloration semble déficitaire. La limite de la sensibilité de la méthode est de 0,147 mg. dans la prise d'essai ou, en chiffre rond, 15/100e de mg. de dichromate de potassium, soit encore **50 gammas** exprimés en chrome métallique.

Préparation d'une gamme étalon artificielle

L'étude quantitative colorimétrique que nous avons faite a montré qu'on peut très aisément reproduire artificiellement la couleur violacée obtenue en milieu acétonique par superposition de deux teintes :

— violette, des solutions de permanganate;

— bleue, des solutions de sulfate de cuivre ammoniacal.

Ces deux liqueurs, qui existent toutes titrées dans tous les laboratoire, sont : 1° la solution N/10 de MnO_4K; 2° la solution A, de Felhing.

Nous les avons utilisées après dilutions convenables.

Ne pouvant mélanger la solution de permanganate et la solution ammoniacale de sulfate de cuivre, nous avons effectué deux séries distinctes de dilutions dans les conditions suivantes :

DILUTION PERMANGANIQUE

Tubes N°	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Solution MnO_4K N/10 en ml.	0,02	0,035	0,055	0,070	0,080	0,085	0,095	0,11	0,12
H_2O	Compléter à 5 ml. dans tous les tubes.								

DILUTION CUIVRIQUE

Tubes N°	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Solution de Felhing A en ml.	0,10	0,20	0,32	0,40	0,42	0,48	0,52	0,58	0,62
Ammoniaque..	Compléter à 5 ml. dans tous les tubes.								

La détermination colorimétrique s'effectue au bloc de Walpole, à série de trois trous, selon le protocole habituel.

Les correspondances entre l'intensité de la coloration et la dose de dichromate sont données par le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV

Tubes	Taux en $Cr_2O_7K_2$ p. litre	Taux en chrome p. litre
A + a	0,294	0,1039
B + b	0,588	0,2078
C + c	0,882	0,3117
D + d	1,176	0,4156
E + e	1,470	0,5195
F + f	1,764	0,6234
G + g	2,352	0,8312
H + h	2,646	0,9351
I + i	2,942	1,0392

En résumé, cette méthode est très rapide; elle donne, pour des concentrations assez voisines de chrome, des intensités de coloration très différentes et très facilement appréciables. Elle peut être très aisément appliquée en toxicologie, à la place de la technique volumétrique de Brard, quand le liquide de destruction contient plus de 2/10e de mg. de chrome par millilitre, concentration pour laquelle le dosage à la diphénylcarbazide ne peut être effectué qu'après dilution.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Après avoir rappelé succinctement, dans la première partie de ce travail, différentes techniques de dosage des sulfates, nous avons étudié, dans les chapitres suivants, la possibilité, pour une telle détermination, de l'emploi de l'iodate, du dichromate et du chromate de baryum.

Nous avons, en outre, étudié un dosage colorimétrique de l'ion chromique ou dichromique, basé sur la stabilisation de la coloration bleue de l'anhydride perchromique.

I. — L'étude de la précipitation de l'ion baryum par un iodate alcalin nous a montré que la solubilité de l'iodate de baryum formé était beaucoup trop considérable pour permettre d'appliquer une telle méthode à un dosage iodatométrique par reste de l'ion baryum et, par suite, des sulfates.

Nous avons établi, toutefois, par cette technique, la courbe de solubilité de l'iodate de baryum en fonction de la température.

II. — L'étude de la précipitation de l'ion baryum par un dichromate alcalin nous a conduit aux conclusions analytiques suivantes :

1° Par double réaction en milieu neutre, l'ion dichromique donne, avec l'ion baryum, une combinaison insoluble dont la composition varie en fonction de la concentration réciproque des deux éléments en réaction.

La quantité d'ion dichromique passant dans le filtrat est toujours supérieure à la moitié de la quantité mise en jeu

et est proportionnellement d'autant plus importante que la concentration en ion baryum se rapproche de la quantité isomoléculaire d'ion dichromique.

2° Une étude plus poussée de cette réaction nous a montré que :

a) Lorsque l'ion dichromique est en excès vis-à-vis de l'ion baryum, il se forme une combinaison soluble de formule très voisine de $Cr_2O_7Ba - Cr_2O_7K_2$, alors que la composition de la fraction insoluble est très voisine de $2\ Cr_2O_7Ba, Cl_2Ba$.

b) Lorsque, au contraire, la quantité d'ion baryum est supérieure à la quantité d'ion dichromique, la combinaison insoluble dichromate-baryum tend, quand la concentration en ion baryum augmente par rapport à la concentration en Cr_2O_7, vers la composition $3\ Cr_2O_7Ba, 2\ BaCl_2$ qui reste ensuite constante à partir d'un certain rapport réactionnel $\frac{Cr_2O_7}{Ba}$.

3° La présence d'acide acétique augmente la quantité d'ion dichromique passant dans le filtrat et a une action défavorable sur la formation de la combinaison insoluble dichromate-baryum. Cette influence croît avec la concentration en acide.

4° La présence d'acétate de sodium, au contraire, régularise remarquablement la précipitation de l'ion baryum, quelle que soit la concentration réciproque initiale entre l'ion dichromique et l'ion baryum réactionnels.

Vis-à-vis de la formule idéale de Cr_2O_7Ba, la précipitation barytique est de l'ordre de 47 à 48 p. 100, mais elle est en réalité beaucoup plus importante du fait que ce sel hypothétique se combine à une molécule de chlorure de baryum. En prenant l'équivalent du baryum égal au poids atomique, on a, à 6 p. 100 près, une technique de dosage de cet ion, ces 6 p. 100 représentant la fraction soluble de la combinaison $Cr_2O_7K_2, BaCl_2$.

Ces résultats montrent, sur des bases expérimentales, pour quelles raisons les méthodes de dosage de l'ion baryum, et par conséquent de l'ion sulfurique, basées sur l'insolubilité d'une combinaison dichromate-barytique, manquent toujours de précision.

III. — L'étude de la précipitation de l'ion baryum par un chromate alcalin nous a montré qu'elle était, en milieu ammoniacal, beaucoup plus complète qu'avec l'ion dichromique.

Pour que cette précipitation soit aussi complète que possible, la concentration du milieu réactionnel en ammoniaque doit être au moins égale à 10 p. 100.

Le baryum peut être ainsi titré à 1,6 p. 100 près par défaut. Etant donné la simplicité de la réaction, nous avons appliqué cette méthode au dosage de l'ion sulfurique en solution aqueuse. Nous avons précisé les conditions de cette méthode qui donne des résultats à 3 p. 100 près.

Elle consiste essentiellement à précipiter à chaud l'ion sulfurique par un excès connu de chlorure de baryum; on ajoute alors une quantité de chromate alcalin équivalente au baryum mis en jeu, puis de l'ammoniaque. Dans le filtrat, on dose l'ion chromique en excès par iodométrie, après transformation en ion dichromique par un acide.

IV. — Nous avons, enfin, établi une technique de dosage de petites quantités de chromate ou de dichromate, de l'ordre du cinquième de milligramme, par stabilisation de l'anhydride perchromique en milieu acétonique à 80 p. 100.

Nous avons précisé les conditions les plus favorables pour l'obtention d'une intensité de coloration maxima et d'une stabilité largement suffisante dans le temps. Dans ces conditions, la teinte obtenue est bleu-violacé et non plus bleu-franc, pour les raisons que nous avons indiquées.

Nous avons, en outre, défini une gamme étalon artificielle, très facile à préparer dans n'importe quel laboratoire, par simple dilution d'une solution de permanganate décinormale et de liqueur de Fehling A.

L'avantage de cette méthode réside dans les faits suivants : elle permet le dosage de petites quantités de chromate et de dichromate, que ces derniers soient en solution ou à l'état pulvérulent; les différences d'intensité et de tonalité sont telles qu'il est possible d'apprécier très exactement des concentrations très voisines.

Appliquée à l'ion chrome, la limite de sensibilité est de 50 gammas.

Vu :
Pour le Doyen :
L'Assesseur,
L. CHELLE.

Vu, bon à imprimer :
Le Président,
R. CASTAGNOU.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 3 Juin 1949.
Le Recteur.
A. MARCHAUD.

BIBLIOGRAPHIE

1. Simonelli. — *Diagnostica e tecnica di lab.*, 1930, **1**, 433.
2. Mindalew (Z.). — *Zeitschr. Anal. Chem.*, 1928, **75**, 392.
3. Gauvin et Skarzinski. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1913, **13**, 1921.
4. Biehringer et Barsum (W.). — *Chem. Zeitschr.*, 1906, **30**, 721.
5. Raschig. — *Zeitschr. Angewan. Chem.*, 1903, **16**, 617 et 818.
6. Wurst. — Dictionnaire de Chimie pure et appliquée (Hachette, édit.).
7. Wolf Muller. — *Ber. der. Deut. Chem. Ges.*, 1902, **35**, 587.
8. Monikowski. — Méthodes volumétriques et dosages de l'acide sulfurique combiné à l'état de sulfate de benzidine. Thèse, Nancy, 1923.
9. Testoni. — *Ann. Clinica. Applicata.*, 1928, **18**, 408.
10. Hubbard (R. S.). — *Journ. of biol. Chem.*, 1927, **74**, proc. V.
11. Boivin (A.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1917, **11**, 211.
12. Fiske. — *Journ. of biol. Chem.*, 1921, **47**, 59.
13. Lesure (A.) et Dunez (A.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, **10**, 879.
14. Kahn (R. S.) et Leiboff (S. L.). — *Journ. of biol. Chem.*, 1928, **80**, 623.
15. Lesure et Thomas (A.). — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1933, **1**, 104.
16. Vlastimil et Matula. — *Chem. Zeitung.*, 1926, **50**, 486.
17. Rosenheim et Drummond. — *Biochem. Journ.*, 1914-1915, **8**, 143.
18. Poharecka-Leslez (M^me^). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, **9**, 263.
19. Yamazaki Junzo. — *Bull. Chem. Soc.*, Japon, 1928, **3**, 173.
20. Chatron. — Thèse de doctorat en Pharmacie, Paris, 1930.
21. Zymmerlund et Svanberg. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1923, **34**, 1139.
22. Talenti (M.). — *Gior. Chim. ind. appl.*, 1926, **18**, 611.
23. Stadie (W. C.) et Ross (C.). — *Journ. of biol. Chem.*, 1925, **65**, 735.
24. Wakefield (E. G.). — *Journ. of biol. Chem.*, 1929, **81**, 713.
25. Letonoff (T. V.) et Reinhold (J. G.). — *Journ. biol. Chem.*, 1939, **114**, 147, 156.

26. KOLTKOFF (J.) et VAN CITTERT (J.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1924, **36**, 888.
27. VAN KRUYS. — *Zeitschr. Anal. Chem.*, 1910, **49**, 393.
28. KAHN (F. L.). — *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 1923, **126**, 257.
29. JENSEN (H. R.). — *Analyst.*, 1928, **53**, 136.
30. DENIGÈS (G.), CHELLE (L.) et LABAT (A.). — Précis Chim. Anal., 1931. Maloine, édit.
31. LEGUYON (R. F.). — *Bull. Soc. Chim. de France.*, 1927, **41**, 1387.
32. HAMBURGER. — *Biochem Zeitschr.*, 1917, **77**, 168.
33. BOER (S. DE). — *Journ. of Physiology*, 1917, **51**, 211.
34. COLLINS (W.) et FOSTER (M.). — *Ind. et Eng. Chem.*, 1923, **15**, 1078.
35. VERNES. — *Travaux et Publications de l'Institut Prophylactique*, fasc. 6, p. 2.
36. DENIS (W.). — *Journ. of biol. Chem.*, 1921, **49**, 311.
37. MAXWELLE, BISCHOFF et BATHERWICK. — *Journ. of biol. Chem.*, 1927, **72**, 51.
38. DENIS (W.) et REED (M[lle] L.). — *Journ. of biol. Chem.*, 1926, **71**, 191.
39. OBERMER (E.) et MILTON (R.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1932, 1447.
40. FOLIN et SVEBERG. — *Journ. of biol. Chem.*, 1934, **88**, 77.
41. KONRAD LANG. — *Biochem. Zeitschr.*, 1929, **213**, 469.
42. VAN SLYKE (D. D.), HILLER (A.) et BERTHELSEN (K. C.). — *Journ. of biol. Chem.*, 1927, **74**, 659.
43. KLINKE. — *Biochem. Zeitschr.*, 1924, **154**, 171.
44. JELLINECK (H.) et EMS (H.). — *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 1922, **124**, 185.
45. STREBINGER (R.) et VAN ZORNBERG (L.). — *Zeitschr. Anal. Chem.*, 1929, **79**, 1.
46. KÔSZEGI (M. D.). — *Zeitschr. Anal. Chem.*, 1929, **77**, 203.
47. ROTH. — *Zeitschr. Angewan. Chem.*, 1926, **39**, 1599.
48. CORDIER (M.). — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1918, **17**, 193.
49. BAUZIL (L.). — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1918, **17**, 193.
50. VANSTEENBERG (D[r]) et BAUZIL (L.). — *Paris Médical*, mai 1917.
51. JELLINECK et CZERVINSKI. — *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 1923, **130**, 253.
52. VANDENBULKE (H. F.). — *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **180**, 515.
53. HAMUS (M.). — *Rev. Chim. et Ind.*, n° spécial de mai 1927.
54. BRIWUL (A. A.). — *Zeitschr. Anorg. Chem.*, 1926, **156**, 210.
55. ATKINSON (H.). — *Analyst.*, 1925, **50**, 590.
56. BARHDT (A.). — *Zeitschr. Anal. Chem.*, 1927, **70**, 109.
57. SCHOCH (E. P.). — *Journ. of Ind. et Eng. Chem.*, 1927, **19**, 112.
58. GOLSE (J.) et MOREAU (E.). — *Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1918, **28**.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER. — REVUE DES MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ION SO_4 3

I. — Méthode utilisant la précipitation du sulfate de plomb 3

II. — Méthode utilisant la précipitation de sulfates de bases organiques 4

III. — Méthodes utilisant la précipitation du sulfate de baryum 9

CHAPITRE II. — VALEUR D'UNE TECHNIQUE BASÉE SUR LA PRÉCIPITATION DU BARYUM A L'ÉTAT D'IODATE. SOLUBILITÉ DE L'IODATE DE BARYUM 18

Solubilité de l'iodate de baryum 19

Protocole de l'expérience 20

CHAPITRE III. — ETUDE DE LA RÉACTION ION DICHROMATE - ION BARYUM 24

I. — Etude de la solubilité du dichromate de baryum en milieu aqueux neutre 24

II. — Etude de la précipitation du dichromate de baryum par double décomposition en milieu acétique 35

III. — Influence de l'acétate de sodium 37

CHAPITRE IV. — ETUDE ANALYTIQUE DE LA RÉACTION CHROMATE - BARYUM 40

Application au dosage de l'ion sulfurique 40

Dosage de l'ion sulfurique par l'intermédiaire du chromate de baryum 42

Essai d'application au dosage des sulfates dans l'urine 48

CHAPITRE V. — DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DE PETITES QUANTITÉS D'ION DICHROMIQUE PAR LA RÉACTION A L'ACIDE PERCHROMIQUE. 55

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 63

BIBLIOGRAPHIE 67

Imp. E. DROUILLARD, 3, place de la Victoire.